

THIN FILM SEMICONDUCTOR SOLAR CELL AND PRODUCTION METHOD THEREOF

Patent Application Laid-Open No. 8-32094

Laid-Open Date: February 2, 1996

Application No. 6-162446

Application Date: July 14, 1994

Applicant: CANON KABUSHIKI KAISHA

Inventor: Toshihiro YAMASHITA

[Title of the Invention]

Thin Film Semiconductor Solar Cell and Production Method Thereof

[Abstract]

[Purpose]

To provide a highly reliable thin film semiconductor solar cell capable of maintaining a high conversion efficiency for a long time and its production method.

[Constitution]

In a thin film semiconductor solar cell comprising a ZnO transparent conductive layer, a semiconductor layer, a transparent electrode formed on a conductive substrate, the transparent conductive layer is composed of at least two layers of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and another layer is an amorphous transparent conductive layer. The production method of the thin film semiconductor solar cell is characterized in that the amorphous transparent conductive layer is deposited at a lower temperature than the film formation temperature of the crystalline transparent conductive layer. Alternatively, the method is

characterized in that the amorphous transparent conductive layer is deposited at a faster film formation rate than the film formation rate of the crystalline transparent conductive layer.

[Claims]

[Claim 1]

A thin film semiconductor solar cell comprising a ZnO transparent conductive layer, a semiconductor layer, and a transparent electrode formed on a conductive substrate, wherein the transparent conductive layer is composed of at least two layers of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and another layer is an amorphous transparent conductive layer.

[Claim 2]

A production method of a thin film semiconductor solar cell comprising a ZnO transparent conductive layer, a semiconductor layer, and a transparent electrode formed on a conductive substrate, the transparent conductive layer comprising two layers of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and another layer is an amorphous transparent conductive layer, the method comprising depositing the amorphous transparent conductive layer at a lower temperature than a film formation temperature of the crystalline transparent conductive layer.

[Claim 3]

The production method of a thin film semiconductor solar cell as claimed in the claim 2, wherein the crystalline transparent conductive layer is deposited by a sputtering method at 300°C or higher of film formation temperature and the amorphous transparent conductive layer is deposited by a sputtering method at 80°C or lower of film formation temperature.

[Claim 4]

A production method of a thin film semiconductor solar cell comprising at least a ZnO transparent conductive layer, a semiconductor

layer, and a transparent electrode formed on a conductive substrate, wherein the transparent conductive layer comprising two layers of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and another layer is an amorphous transparent conductive layer, the method comprising depositing the amorphous transparent conductive layer at a faster film formation rate than a film formation rate of the crystalline transparent conductive layer.

[Claim 5]

The production method of a thin film semiconductor solar cell as claimed in the claim 4, wherein the crystalline transparent conductive layer is deposited by a sputtering method at a film formation rate lower than 9 nm/s and the amorphous transparent conductive layer is deposited by a sputtering method at a film formation rate not lower than 9 nm/s.

[Claim 6]

The production method of the thin film semiconductor solar cell according to any one of claims 2 to 5, wherein the crystalline transparent conductive layer and the amorphous transparent conductive layer are continuously deposited in respective different deposition chambers while transporting a flexible continuous conductive substrate in the longitudinal direction.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to a thin film semiconductor solar cell and its production method, more particularly to a highly reliable

thin film semiconductor solar cell capable of maintaining a high conversion efficiency for a long time and its production method.

[0002]

[Prior Art]

We largely depends on thermal power generation using fossil fuels such as petroleum and coal and nuclear power generation for the energy to be consumed. However, it is seriously problematic that the energy will continuously entirely depend on the fossil fuels, which cause global warming by carbon dioxide produced in its use, and the nuclear force, which cannot be said entirely free from the hazards of radiation in not only unexpected accidents but also normal operations, in the future. Therefore, attention has been paid to the solar cell power generation using solar cells which scarcely cause effects on global environments and further wide application has been expected.

[0003]

However, in the present situation of the solar cell power generation, there are some problems which prevent it from being popular.

[0004]

A single crystal or polycrystalline silicon has been employed much for conventional solar cells for solar power generation. However, in those solar cells, the crystal growth requires a lot of energy and a long time. Complicated steps are also required after the crystal growth, leading to difficulty in getting more productivity and cost reduction. On the other hand, many investigations and developments of so-called thin film semiconductor solar cells using amorphous silicon (hereinafter referred as to a-Si) and compound semiconductors such as CdS, CuInSe₂, and the like have been carried out. These solar cells can be produced simply by forming required semiconductor layers

on an inexpensive substrate of glass, stainless steel etc., and their production process is relatively simple and possible to lower the production cost. However, the thin film solar cells are inferior in the conversion efficiency as compared with the crystal silicon solar cells and additionally, their reliability over a long time use is uncertain, so that their application has not been spread so much. The various techniques to solve such problems and improve the performance of the thin film semiconductor solar cells will be described as follows.

[0005]

One of the techniques is a rear face reflecting layer (a metal layer and a transparent conductive layer deposited respectively on a conductive substrate) to increase the reflectivity of light on the substrate surface so as to effectively utilize sunlight which is not absorbed on a thin film semiconductor layer as impingement rays by turning the sunlight again to the semiconductor layer. That is, a metal layer with a high reflectivity is formed on a substrate and after that the thin film semiconductor layer may be formed thereon. As a metal with a high reflectivity, silver (Ag), copper (Cu), aluminum (Al) and the like are well known. Among the metals, Ag has particularly high reflectivity, 98%, and is effective to improve the solar cell properties, especially photoelectric current (J_{sc}). Further, if a transparent conductive layer having proper optical properties is interposed between the metal layer and the semiconductor layer, the reflectivity can further be increased owing to the multiple interference effects.

[0006]

The use of such a transparent conductive layer is effective also to increase the reliability of a thin film solar cell. Japanese Patent Publication No. 60-41878 has a description that alloying of a semiconductor and a metal layer can be prevented by using a transparent conductive layer. Further, US Patent Nos. 4,532,372 and 4,598,306 have a description that excess current flow between electrodes can be prevented even if short circuit takes place in a semiconductor layer by using a transparent conductive layer with a proper resistance.

[0007]

Further, as another technique to increase the conversion efficiency of the thin film solar cell, there is a method comprising a step of forming the interface in a fine unlevelness (a texture structure) between the surface or the semiconductor layer of the solar cell and the rear face reflecting layer. With such a constitution, sunlight is scattered in the interface between the surface or the semiconductor layer of the solar cell and the rear face reflecting layer, and further confined in the inside of the semiconductor (a photo-trap effect) to be efficiently absorbed in the semiconductor. In the case where sunlight comes into the thin film semiconductor from the surface, the surface of a metal layer to be used as the rear face reflecting layer may be formed to have the texture structure. M. Hirasaka, K. Suzuki, K. Nakatani, M. Asano, M. Yano, H. Okaniwa disclose that the texture structure for the rear face reflecting layer can be obtained by depositing Al while adjusting the substrate temperature and the deposition rate (Solar Cell Materials, 20 (1990) pp 99-110).

[0008]

Further, the idea of the rear face reflecting layer composed of two layers (a metal layer and a transparent conductive layer), and the idea of the texture structure may be combined with each other. US Patent No. 4,419,533 discloses a rear face reflecting layer comprising a metal layer having the texture structure in the surface and a transparent conductive layer formed thereon.

[0009]

One example of a conventional thin film semiconductor solar cell employing such a rear face reflecting layer is illustrated in Figure 3. The reference numeral 301 denotes a conductive substrate and a metal layer 302 with a texture structure in the surface and high reflectivity is formed on the surface thereof.

[0010]

Further, a transparent conductive layer 303 is formed further thereon. The transparent conductive layer 303 is transparent to the sunlight transmitted through a semiconductor layer 304. The surface of the conductive layer 303 is made to be a texture structure similarly to the metal layer 302. The semiconductor layer 304 is on the layer. In this case, as the semiconductor layer, an example employing pin junction of a-Si is illustrated.

[0011]

In Figure 3, the reference numeral 305 denotes n-type a-Si, the reference numeral 306 denotes i-type a-Si, and the reference numeral 307 denotes p-type a-Si. If the semiconductor layer 304 is thin, as illustrated in Figure 3, the semiconductor layer 304 has the similar texture structure to that of the transparent conductive layer 303 in many cases. The reference numeral 308 denotes a transparent electrode of the surface. On it, a comb type current collector

electrode 309 is formed. It is expected that the conversion efficiency of a solar cell is remarkably improved by using the rear face reflecting layer with such a constitution, however in a practical use, some problems are left in terms of the reliability.

[0012]

In the solar cell with a structure illustrated in Figure 3, if one of which the transparent conductive layer 303 is omitted is produced, not only the conversion efficiency is lowered but also shunt, a state no regulated output is generated owing to low resistance between the conductive substrate 301 and the current collector electrode 309 sometimes takes place. When the solar cell which causes the shunt is investigated with a metal microscope, bright spots are sometimes found directly. Those are pin holes formed in the semiconductor layer 304 and supposed to be the traces of isolation of dust deposited on the surface before the semiconductor layer 304 or parts of the semiconductor layer 304 from the surface after deposition of the semiconductor layer 304. If the transparent electrode 308 is deposited in such a state, it is supposed that the transparent electrode 308 is directly brought into contact with the metal layer 302, so that the resistance between the electrodes is lowered and the output current of the solar cell cannot be led out to the outside but flows in the points of the pin holes 310 to result in the decrease of the conversion efficiency. However, in actual solar cell production, dust deposition, the isolation in flaky state of the semiconductor layer 304 from the convexoconcave parts of the substrate, and the like are very difficult to completely avoid during the transportation among apparatuses.

[0013]

Nevertheless, the shunt can remarkably be improved by introducing a proper transparent electrode 303. That is supposedly because, in a pin hole 310 as illustrated in Figure 4, the leakage current is suppressed corresponding to the resistance of the transparent electrode 303 owing to the interposition of the transparent electrode 303 between the transparent electrode 308 and the metal layer 302.

[0014]

However, even such an improvement is performed, a problem is found still remaining depending on the use manner of the solar cell.

[0015]

For example, generally, since the output voltage of a single solar cell is as low as 0.6 to 2.5 V, a plurality of sub-modules (the above-described thin film semiconductor solar cells are made to be modules) 501-504 are arranged in series to be employed as shown in Figure 5. At the time of practical use in outdoors, if sub-modules 502, 503 are shadowed with a shadow 505, the output current of the sub-modules 502, 503 becomes remarkably low as compared with that of other sub-modules and substantially, the inner impedance of the sub-modules becomes high. As a result, the output voltage of other sub-modules is inversely applied to them (called as partial shade state), that is, inverse bias is applied to result in damages on the sub-modules.

[0016]

Since a solar cell is used in various temperature and humidity environments as described above, it is common to carry out an inverse bias test (herein after abbreviated as HHB test) in a high temperature and high humidity atmosphere as a most strict test and it is required to pass the test.

[0017]

However, if such a test is carried out, even a thin film solar cell comprising the transparent electrode 303, it is not so rare that the decrease of the conversion efficiency proceeds further with the lapse of time. Especially in the case the surface of the metal layer 302 has the texture structure, it seems the decrease of the conversion efficiency tends to proceed drastically.

[0018]

As described above, a present thin film solar cell is insufficient in reliability in severe environments and further reliable solar cell development is highly expected.

[0019]

[Problems to be Solved by the Invention]

In consideration of such a situation, the present invention aims to provide a highly reliable thin film semiconductor solar cell capable of maintaining a high conversion efficiency for a long time and a production method of the solar cell.

[0020]

[Means for Solving the Problems]

A thin film semiconductor solar cell of the invention is characterized in that the thin film semiconductor solar cell comprises at least a ZnO transparent conductive layer, a semiconductor layer, a transparent electrode formed on a conductive substrate, wherein the transparent conductive layer is composed of at least two layers of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and another layer is an amorphous transparent conductive layer.

[0021]

A production method of the invention for a thin film semiconductor solar cell is characterized in that the production method is for producing a thin film semiconductor solar cell comprising at least a ZnO transparent conductive layer, a semiconductor layer, a transparent electrode formed on a conductive substrate, wherein the transparent conductive layer is composed of at least two layers of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and another layer is an amorphous transparent conductive layer and the amorphous transparent conductive layer is deposited at a lower temperature than the film formation temperature of the crystalline transparent conductive layer.

[0022]

It is preferable to deposit the crystalline transparent conductive layer at a film formation temperature of 300°C or higher by a sputtering method and the amorphous transparent conductive layer at a film formation temperature of 80°C or lower by a sputtering method.

[0023]

A production method of the invention for a thin film semiconductor solar cell is characterized in that the production method is for producing a thin film semiconductor solar cell comprising at least a ZnO transparent conductive layer, a semiconductor layer, a transparent electrode formed on a conductive substrate, wherein the transparent conductive layer is composed of at least two layers of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and another layer is an amorphous transparent conductive layer and the amorphous transparent conductive layer is deposited at a higher film formation rate than the film formation rate of the crystalline transparent conductive layer.

[0024]

It is preferable to deposit the crystalline transparent conductive layer at a film formation rate lower than 9 nm/s by a sputtering method and the amorphous transparent conductive layer at a film formation rate of 9 nm or higher by a sputtering method.

[0025]

A production method of the invention for a thin film semiconductor solar cell is characterized in that the crystalline transparent conductive layer and the amorphous transparent conductive layer are continuously deposited in respectively different deposition chambers while a flexible long conductive substrate being transported in the longitudinal direction.

[0026]

[Operation]

The operation of the invention will be described below with the reference of embodiments.

[0027]

In a thin film semiconductor solar cell comprising a ZnO transparent conductive layer, a semiconductor layer, a transparent electrode formed on a conductive substrate, the transparent conductive layer comprises two layers of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and another layer is an amorphous transparent conductive layer, so that a highly reliable solar cell capable of stably maintaining characteristic properties such as a high conversion efficiency and the like for a long time can be obtained.

[0028]

That is, formation of the amorphous transparent conductive layer in addition to a conventional crystalline transparent conductive layer

is supposed to be effective to make the interface between the transparent conductive layer and a semiconductor layer be a smooth junction and improve the adhesion strength. That is, it is supposed that the adhesion force can be increased and the increase of the series resistance can be suppressed by forming the amorphous layer for the transparent conductive layer. Further, installation of the amorphous transparent conductive layer is supposed to be effective to fill gaps among crystal grains of the crystalline transparent conductive layer and prevent migration of a metal (Ag) layer, so that the shunt resistance decrease can supposedly be suppressed.

[0029]

The transparent conductive layer of the invention can be formed by a film formation method such as a vacuum evaporation method, a sputtering method and the like. Especially, the sputtering method is preferable and the film formation temperature and/or the film formation rate is controlled to make the film with a crystalline and/or amorphous structure.

[0030]

Especially, the film formation temperature is preferable to be 300°C or higher in the case of the crystalline transparent conductive layer and to be 80°C or lower in the case of the amorphous transparent conductive layer. Formation of the transparent conductive layers in these temperature ranges makes it possible to obtain a solar cell with a high conversion efficiency and high reliability.

[0031]

From the similar reasons, the film formation rate is preferable to be lower than 9 nm/s in the case of the crystalline transparent

conductive layer and to be 9 nm/s or higher in the case of the amorphous transparent conductive layer.

[0032]

As the conductive substrate of the invention, a conductive substrate of a stainless steel, a galvanized steel, and the like is employed and in order to increase the reflectivity, a metal layer with a high reflectivity such as Ag, Al, and Cu is preferable to be formed. Further, those comprising an insulating substrate of such as glass and a metal film thereon are also usable. In the invention, continuous film formation using a long substrate is also applicable by employing a roll-to-roll type film formation apparatus.

[0033]

Hereinafter, the formation method of the transparent conductive layer of the invention will be described. Figure 2 is a roll-to-roll type sputtering apparatus to be employed preferably as a transparent conductive film formation apparatus. The apparatus of Figure 2 comprises a substrate feeding chamber 204, a substrate rolling-up chamber 205, and a film formation chamber 206. The film formation chamber 206 is composed of a reaction chamber 201 for depositing a metal (Ag) layer and reaction chambers 202, 203 independently capable of depositing two transparent conductive layers and a metal layer target (Ag) 210 and ZnO targets 211, 212 are disposed in the respective reaction chambers.

[0034]

Further, in order to control the film formation temperature, heaters 207, 208, 209 and a substrate cooling mechanism 213 are formed. The substrate cooling apparatus is for carrying out film formation

of the amorphous transparent conductive layer at a low temperature of not higher than 80°C.

[0035]

Further, the reference numeral 214 denotes a long substrate, the reference numeral 215 denotes a sputtering power source, the reference numeral 216 denotes a sputtering gas supply source (Ar), the reference numeral 217 denotes a reactive gas supply source (O₂), the reference numeral 218 denotes a gas flow rate adjusting apparatus, the reference numeral 221 denotes a diffusion pump, and the reference numeral 222 denotes a mechanical booster pump and a rotary pump.

[0036]

While the conductive substrate (the continuous substrate) 214 being transported from the substrate feeding chamber 204 to the substrate rolling-up chamber through the film formation chamber 206, a metal (Ag) layer, a crystalline ZnO transparent conductive layer (ZnO), and an amorphous ZnO layer are continuously deposited on the substrate at respectively desired temperatures.

[0037]

Hereinafter, an experiment carried out in the process to complete the invention will be described.

[0038]

(Experiment 1)

In this experiment, solar cells with a structure illustrated in Figure 3 were produced in a variety of conditions and correlations of the film formation temperature and the state of the ZnO transparent conductive film with the solar cell characteristics were investigated.

[0039]

At first, employing a sputtering apparatus illustrated in Figure 6, a metal (Ag) layer 302 was deposited on a conductive substrate (SUS 430) 601. As a target 605, an Ag target with 99.99% purity was set and Ag was deposited as to form a 400 nm-thick metal layer on the substrate by applying 0.15 A current and 380 V voltage at the pressure of 2 mTorr and the film formation temperature of 350°C while Ar gas being passed at 24.8 sccm.

[0040]

Next, on the metal (Ag) layer 302, a transparent conductive (ZnO) layer 303 was deposited. As a target 605, a ZnO target with 99.99% purity was set and a transparent conductive (ZnO) layer with the thickness of 1,000 nm was deposited by applying 0.15 A current and 380 V voltage at the pressure of 2 mTorr while Ar gas being passed at 24.8 sccm, pressure being set for 10 mTorr and the film formation temperature T_s being variously changed to be 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, and 400°C. In this case, the film formation rate was set to be 0.2 nm/s. The obtained films were subjected to crystal structure investigation by X-ray diffraction.

[0041]

The X-ray diffraction is a method for investigate the crystal structure and in the case of a crystal, diffraction takes place in the direction at a certain angle 2θ and a sharp peak appear. On the other hand, in the case of an amorphous structure, no such a peak appears. Based on such difference, the crystal structure of the material can be found by X-ray diffraction.

[0042]

Figure 8 shows one example of the result of X-ray diffraction of the crystalline ZnO. Since the sample is the one produced by depositing a metal (Ag) layer on the conductive substrate and further depositing a conventional transparent conductive layer, the peak for Ag simultaneously appears. If, it is an amorphous transparent conductive layer, no such diffraction pattern shown in Figure 8 appears.

[0043]

The results of the investigation by X-ray diffraction for the transparent conductive layers formed at a variety of the film formation temperature T_s were shown in Table 1. As being made clear from Table 1, the transparent conductive layer formed at 80°C or lower was found having an amorphous structure.

[0044]

Successively, employing a RF plasma CVD method as shown in Figure 7, a thin film semiconductor layer 304 was deposited by a method as follows. In the apparatus shown in Figure 7, a conductive substrate 301 bearing a metal layer 302 deposited thereon and a transparent conductive layer 303 deposited further thereon (in this case called as a substrate 701) was set as shown in Figure and the gas was evacuated by a pump 709 for gas evacuation. A gas was supplied by gas supply means 705, an RF power source 707 was applied to a RF electrode 703 to cause electric discharge between the electrode 703 and the substrate 701 connected to an earth and raw gases were decomposed to grow an n-type (μ c)-Si layer 305, an i-type a-Si layer 306, and a p-type microcrystalline a-Si layer 307 with the thickness of 10 nm, 300 nm, and 10 nm, respectively, on the substrate 701. The film formation temperature was set to be 350°C and as the raw gas, SiH_4 , PH_3 (the n-type a-Si layer), SiH_4 (the i-type a-Si layer), SiH_4 , BF_3 , H_2 (the

p-type μ c-Si layer) were used. (Incidentally, since the a-Si formed by a glow discharge decomposition method of SiH_4 contains about 10% of hydrogen (H), generally it is expressed as a-Si:H, however in this specification, it is expressed simply as a-Si.

[0045]

A transparent conductive layer 308 with the thickness of 80 nm was further deposited on the thin film semiconductor layer 304 by a resistance heating evaporation method and further a current collector electrode 309 with a thickness of 1 μm was formed by an EB evaporation method to produce a thin film semiconductor solar cell shown in Figure 3.

[0046]

The thin film semiconductor solar cell was subjected to a HHB test at a temperature of 80°C and a humidity of 80% and a bias voltage of -0.8 V to test the durability. The results were shown in Table 1.

[0047]

In Table 1, the $R_s (240 \text{ h}) / R_s (0 \text{ h})$ shown in the item of the series resistance (R_s) means the value calculated by dividing the value of the series resistance $R_s (240 \text{ h})$ after 240 hours after starting the HHB test by the value of the series resistance $R_s (0 \text{ h})$ immediate before the starting of the HHB test. That is, as the value was lower, the increase of the series resistance was less and the sample could be said highly reliable. Further, the item of the shunt resistance (R_{sh}), as the value was higher, the decrease of the shunt resistance was less and the sample could be said highly reliable.

[0048]

As shown in Table 1, amorphous ZnO was found excellent in reliability yet it was found having a tendency of lowering the photoelectric current J_{sc} . Further, although the crystalline ZnO was poor in the reliability, it was highly effective to increase the J_{sc} . In such a manner, respective materials had excellent properties, yet it was found each material was unsatisfactory in the reliability and high current density.

[0049]

(Experiment 2)

Employing the sputtering apparatus illustrated in Figure 6, in a same manner as the experiment 1, a metal (Ag) layer was deposited on a conductive substrate and a transparent conductive layer with a thickness of 1,000 nm was deposited thereon at variously changed film formation rate by changing the power (W) of the sputtering power source and the X-ray diffraction measurement was carried out. The film formation rate of the transparent conductive layer was changed to be 0.1 nm/s, 0.2 nm/s, 0.5 nm/s, 1 nm/s, 2 nm/s, 3 nm/s, 5 nm/s, 6 nm/s, 7 nm/s, 8 nm/s, 9 nm/s, and 10 nm/s. The film formation temperature was set to be 300°C. The results of the X-ray diffraction measurement was shown in Table 2.

[0050]

From Table 2, it was found that the transparent conductive layer formed at the film formation rate of 9 nm/s or higher had an amorphous structure and the layer formed at a film formation rate lower than that had a crystalline structure.

[0051]

Further, in the same manner as the experiment 1, a solar cell with a structure illustrate in Figure 3 and composed of a semiconductor

layer, a transparent electrode, and a current collector electrode was produced. For the produced solar cell, the HHB test was carried out in the same manner as the experiment 1 and the results were shown in Table 2.

[0052]

Also from Table 2, the amorphous ZnO was found excellent in reliability and the crystalline ZnO was found effective to improve the J_{sc} .

[0053]

[Examples]

Hereinafter, the invention will be described in details with the reference of examples, however the invention is not at all restricted to the examples.

[0054]

(Example 1)

A solar cell comprising a transparent conductive layer with two-layer structure illustrated in Figure 1 was produced.

[0055]

Employing the roll-to-roll type sputtering apparatus shown in Figure 2, a metal (Ag) layer (400 nm) and two layers of transparent conductive layers (respectively 10 nm and 1,000 nm) were continuously formed on the long conductive substrate at the film formation temperature shown in Table 3. The film formation rates of the transparent conductive layers were controlled at 0.2 nm/s for both crystalline and amorphous layers.

[0056]

Next, the long substrate was cut and in the same manner as the experiment 1, the semiconductor layer was formed using the apparatus

illustrated in Figure 7 and successively, a transparent electrode and a current collector electrode were formed to produce a thin film semiconductor solar cell. The produced solar cell was subjected to the HHB test similarly to experiment 1 to evaluate the properties. The results were shown in Table 2.

[0057]

In Table 2, those excellent in all of the solar cell properties J_{sc} , R_s , and R_{sh} were marked with the mark O; those practically usable with the mark Δ ; and those problematic for the practical use with the mark \times .

[0058]

As shown in Table 2, it was found that both of the reliability and electric current properties were made excellent by making the transparent conductive layer have the two-layer structure of which one was crystalline and the other was amorphous. Especially, it was optimum to form the crystalline transparent conductive layer at 300°C or higher and the amorphous transparent conductive layer at 80°C or lower.

[0059]

(Example 2)

Based on the results of the experiment 2, a thin film semiconductor solar cell was produced in the same manner as the example 1, except the crystalline transparent conductive layer and the amorphous transparent conductive layer were formed at mutually different film formation rates and subjected to the HHB test. The film formation temperature was adjusted to be 300°C for both of the transparent conductive layers. The results were shown in Table 4.

[0060]

From Table 4, it was found that the two-layer structure composed of the amorphous transparent conductive layer and the crystalline transparent conductive layer was obtained by depositing the transparent conductive layers at a film formation temperature of 9 nm/s or higher for either one layer and at lower than 9 nm/s for the other layer and that a thin film solar cell with excellent photoelectric current and reliability was obtained.

[0061]

(Example 3)

Employing a DC sputtering apparatus illustrated in Figure 6, a 400 nm metal Ag film was formed and successively accompanied with formation of a crystalline ZnO transparent conductive layer with a thickness of 1,000 nm (at a film formation rate of 0.2 nm/s and a film formation temperature of 350°C) and an amorphous ZnO transparent conductive film with a thickness of 10 nm (at a film formation rate of 0.2 nm/s and a film formation temperature of 80°C) thereon.

[0062]

Further, on the transparent conductive layers, a thin film semiconductor layer, a transparent electrode, and further a current collector electrode were deposited in the same manner as experiment 1. The obtained one is defined as a sample 1.

[0063]

Further, a sample 2 was produced in the same manner as the sample 1, except layering order of the crystalline and the amorphous transparent conductive layers was inverted.

[0064]

On the other hand, for comparison, a comparative sample was produced in the same manner as the sample 1, except that the transparent

conductive layer was made to have a single layer structure and a crystalline ZnO with a thickness of 1,000 nm was formed at a film formation temperature of 300°C and a film formation rate of 0.2 nm/s.

[0065]

The HHB test was carried out for the above described samples to carry out the durability test. Incidentally, in the HHB test, bias voltage -0.8 V was applied in the atmosphere of the temperature 80°C and the humidity 80%. The solar cell conversion efficiency property, the shut resistance R_{sh} , and the alteration of the series resistance with the lapse of the time were traced for the respective solar cells. The results were shown in Figures 9 to 11.

[0066]

As shown in Figure a conventional solar cell (comparative samples) showed the decrease of the solar cell conversion efficiency and the shunt resistance (R_{sh}) in a relatively short time and the drastic increase of the series resistance (R_s), whereas the samples 1 and 2 of the present example showed stability in any property and maintained the excellent properties.

[0067]

That is, it was found that, in the invention, the amorphous transparent conductive layer might be in any side, the front or rear side, of the crystalline transparent conductive layer and with the constitution, as compared with the conventional example, high reliability was found provided.

[0068]

Next, in order to investigate the adhesion force in the interface between the transparent conductive layer and the semiconductor layer, the adhesion test was carried out. The adhesion test was a test in

which a sample was cut into lattice-like meshes with a cutter knife and a tape was stuck thereto to peel the film with even force.

[0069]

As the results of the test, regarding the conventional solar cell, 25 samples out of 25 samples were found causing the peeling, whereas samples of the invention were not found causing peeling at all. Further, the results of the XMA analysis of the comparative samples causing the peeling made it clear that the peeling took place in the interface between the transparent conductive layer and the semiconductor layer.

[0070]

(Example 4)

In the invention, solar cells with a three-layered and a four-layered transparent conductive layers were produced. The three-layered structure was composed of a crystalline layer with 1,000 nm thickness, an amorphous layer with 10 nm thickness, and a crystalline layer with 1,000 nm thickness from the substrate side and the four-layered structure was composed of a crystalline layer with 1,000 nm thickness, an amorphous layer with 10 nm thickness, a crystalline layer with 1,000 nm thickness, and an amorphous layer with 10 nm thickness. These solar cells were defined as samples 3 and 4, respectively.

[0071]

The samples were kept in an environmental test box for the HHB test for 240 hours and the solar cell conversion efficiency alteration with the lapse of time was investigated. The results were shown in Figure 9. As shown in Figure, it was found that the stability was further improved by making the transparent conductive layer be multilayered.

[0072]

[Table 1]

Film formation temperature (°C)	X-ray diffraction*)	J_{SC} (mA/cm ²)	R_S (240 h) / R_S (0 h)	R_{Sh} (240 h) / R_{Sh} (0 h)
50	A	14.88	1.1	0.63
60	A	14.88	1.18	0.77
70	A	14.92	1.15	0.75
80	A	15.13	1.23	0.59
90	C	15.29	1.42	2×10^{-2}
100	C	15.33	1.55	4×10^{-2}
150	C	15.41	1.52	6×10^{-2}
200	C	15.77	1.6	7×10^{-2}
250	C	15.93	1.58	8×10^{-2}
300	C	17.11	1.66	9×10^{-2}
350	C	17.44	1.75	2×10^{-3}
400	C	17.82	1.82	1×10^{-3}

*) A: amorphous C: crystalline

[0073]

[Table 2]

Film formation rate (nm/s)	X-ray diffraction*)	J_{SC} (mA/cm ²)	R_S (240 h) / R_S (0 h)	R_{Sh} (240 h) / R_{Sh} (0 h)
0.1	C	18.11	1.85	2×10^{-3}
0.2	C	17.88	1.88	1×10^{-3}
0.5	C	17.92	1.75	2×10^{-3}
1	C	17.13	1.63	1×10^{-3}
2	C	17.29	1.42	6×10^{-2}
3	C	16.93	1.55	4×10^{-2}
5	C'	16.81	1.52	3×10^{-2}
6	C	16.87	1.44	2×10^{-2}
7	C	16.83	1.38	3×10^{-2}
8	C	17.11	1.28	1×10^{-2}
9	A	15.44	1.15	0.88
10	A	15.82	1.12	0.92

*) A: amorphous C: crystalline

[0074]

[Table 3]

Film formation temperature (°C) of the first transparent conductive layer	Film formation temperature (°C) of the second transparent conductive layer	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s (240 h) / R_s (0 h)	R_{sh} (240 h) / R_{sh} (0 h)	Evaluation
250	70	16.1	1.02	0.72	Δ
300	70	17.2	1.05	0.75	○
350	70	17.5	1.08	0.71	○
400	70	17.9	1.05	0.72	○
250	80	15.8	1.15	0.52	Δ
300	80	17.2	1.2	0.58	○
350	80	17.8	1.12	0.61	○
400	80	17.9	1.11	0.55	○
250	90	15.6	1.38	1×10^{-2}	×
300	90	16.5	1.42	3×10^{-2}	×
350	90	17.4	1.44	6×10^{-3}	×
400	90	17.8	1.44	1×10^{-3}	×

[0075]

[Table 4]

Film formation rate*) of the first transparent conductive layer	Film formation rate*) of the second transparent conductive layer	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s (240 h) / R_s (0 h)	R_{sh} (240 h) / R_{sh} (0 h)	Evaluation
1	8	16.8	1.68	3×10^{-3}	×
3	8	17.2	1.55	4×10^{-3}	×
9	8	17.2	1.08	0.57	○
10	8	17.9	1.05	0.62	○
1	9	17.8	1.01	0.77	○
3	9	17.2	1.02	0.78	○
9	9	15.8	1.02	0.81	×
10	9	14.9	1.01	0.75	×
1	10	17.6	1.08	0.75	○
3	10	17.5	1.02	0.76	○
9	10	15.4	1.14	0.83	×
10	10	15.8	1.04	0.78	×

*) Film formation rate (nm/s)

[0076]

[Advantages of the Invention]

As described above, according to the invention, the following advantages are obtained. In a thin film semiconductor solar cell comprising a transparent conductive layer, a semiconductor layer, a transparent electrode formed on a conductive substrate, the invention provides a highly reliable thin film semiconductor solar cell capable of stably maintaining solar cell properties such as a high conversion efficiency for a long time by making the transparent conductive layer have at least two-layer structure of which one layer is a crystalline transparent conductive layer and the other layer is an amorphous transparent conductive layer.

[0077]

The transparent conductive layer of the invention can be formed by a film formation method such as a vacuum evaporation method, a sputtering method and the like. Especially, the sputtering method is preferable, and the film formation temperature and/or the film formation rate is controlled, so that the film structure can selectively be crystalline and/or amorphous.

[0078]

Regarding the transparent conductive layer of the invention, the film formation temperature is preferable to be 300°C or higher in the case of the crystalline transparent conductive layer and to be 80°C or lower in the case of the amorphous transparent conductive layer. Formation of the transparent conductive layers in these temperature ranges makes it possible to obtain a solar cell with a high conversion efficiency and high reliability.

[0079]

Regarding the transparent conductive layer of the invention, the film formation rate is preferable to be lower than 9 nm/s in the case of the crystalline transparent conductive layer and to be 9 nm/s or higher in the case of the amorphous transparent conductive layer. Formation of the transparent conductive layers in these film formation rate ranges makes it possible to obtain a solar cell with a high conversion efficiency and high reliability.

[0080]

For the conductive substrate of the invention, a conductive substrate of such as a stainless steel, a galvanized steel and the like are employed and in order to increase the reflectivity, it is preferable to form a metal layer of such as Ag, Al, Cu and the like with a high reflectivity. Further, those comprising an insulating substrate such as glass and a metal film formed thereon are also usable. Further, the invention can be carried out by continuous film formation by employing a roll-to-roll film formation apparatus using a long substrate.

[0081]

Consequently, according to the invention, it is made possible to provide a highly reliable thin film semiconductor solar cell capable of maintaining a high conversion efficiency for a long time and its production method.

[Brief Description of the Drawings]

[Figure 1]

A schematic figure showing one example of a thin film semiconductor solar cell of the invention.

[Figure 2]

A schematic figure showing a roll-to-roll type sputtering apparatus suitable for the invention.

[Figure 3]

A schematic figure showing a conventional thin film semiconductor solar cell.

[Figure 4]

A schematic figure illustrating pin holes of a conventional thin film semiconductor solar cell.

[Figure 5]

A schematic figure illustrating the partial shading state in a solar cell module.

[Figure 6]

A schematic figure illustrating the RF plasma CVD apparatus to be employed for semiconductor layer formation.

[Figure 7]

A schematic figure showing a DC sputtering apparatus to be employed for transparent conductive layer formation.

[Figure 8]

One example of X-ray diffraction patterns of a crystalline ZnO layer.

[Figure 9]

A graph showing the alteration of the conversion efficiency with the lapse of time in HHB test.

[Figure 10]

A graph showing the alteration of the series resistance R_s with the lapse of time in HHB test.

[Figure 11]

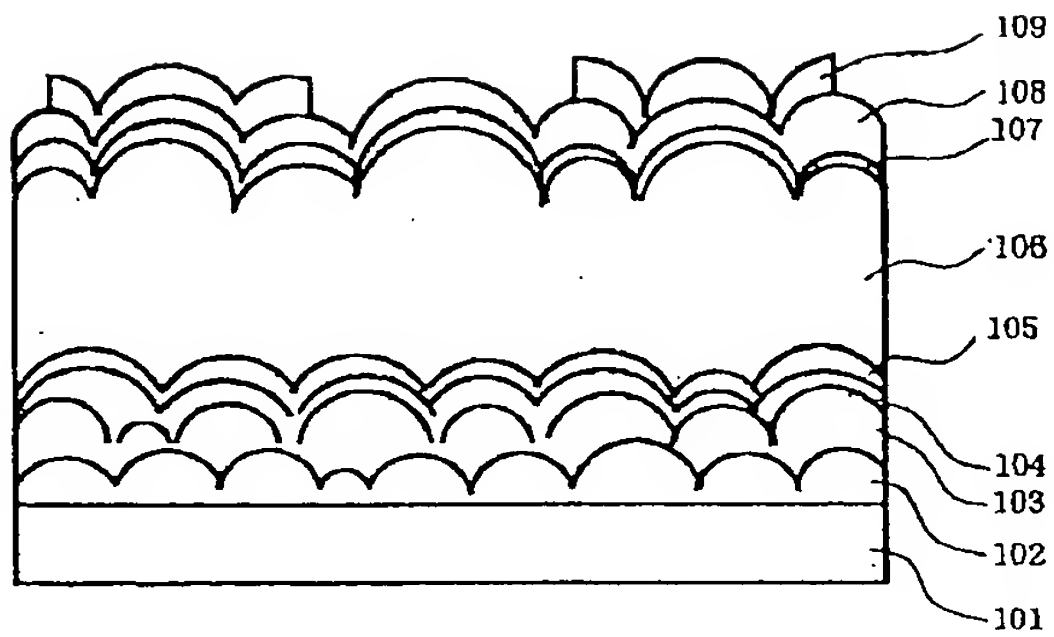
A graph showing the alteration of the shunt resistance R_{ShDK} with the lapse of time in HHB test.

[Description of Symbols]

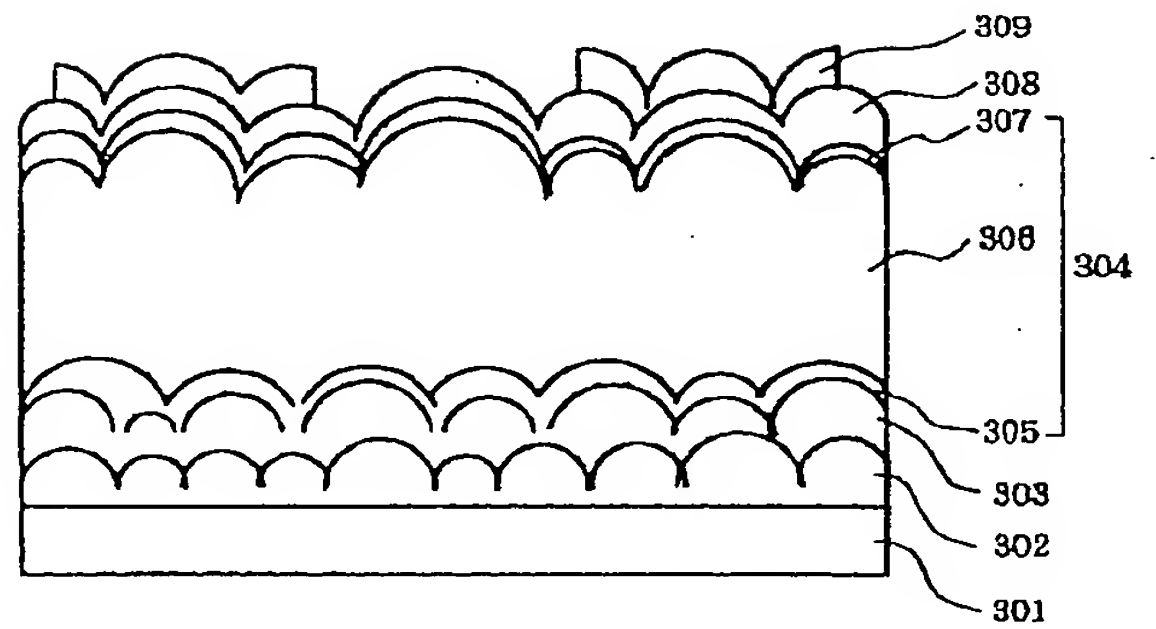
- 101 Substrate
- 102, 302 Metal layer
- 103 Crystalline ZnO layer
- 104 Amorphous ZnO layer
- 105, 305 n-type a-Si
- 106, 306 i-type a-Si
- 107, 307 p-type a-Si
- 108, 308 Transparent electrode
- 109, 309 Current collector electrode
- 201 Metal (Ag) layer deposition reactive chamber
- 202, 203 Transparent conductive layer deposition reactive chamber
- 204 Substrate feeding chamber
- 205 Substrate rolling-up chamber
- 206 Film formation chamber
- 207, 208, 209 Heater
- 210 Metal layer target (Ag)
- 211, 212 ZnO target
- 213 Substrate cooling mechanism
- 214 Long substrate
- 215 Sputtering power source
- 216 Sputtering gas supply source (Ar)
- 217 Reactive gas supply source (O_2)
- 218 Gas flow rate adjusting apparatus

219 Rotary pump
220 Automatic pressure adjusting apparatus
221 Diffusion pump
222 Mechanical booster pump and a rotary pump
301 Conductive substrate
303 Transparent conductive layer
304 Semiconductor layer
310 Pin hole
501 to 504 Sub-module
505 Shadow
601, 701 Substrate
602 Substrate holder
604, 704 Chamber (vacuum container)
605 to 607 Target
608 to 610 DC power source
611, 706 Automatic gas flow rate control apparatus
612, 705 Gas supply means
613, 708 Automatic gas pressure control apparatus
614, 709 Pump for gas discharge
703, 707 RF electrode

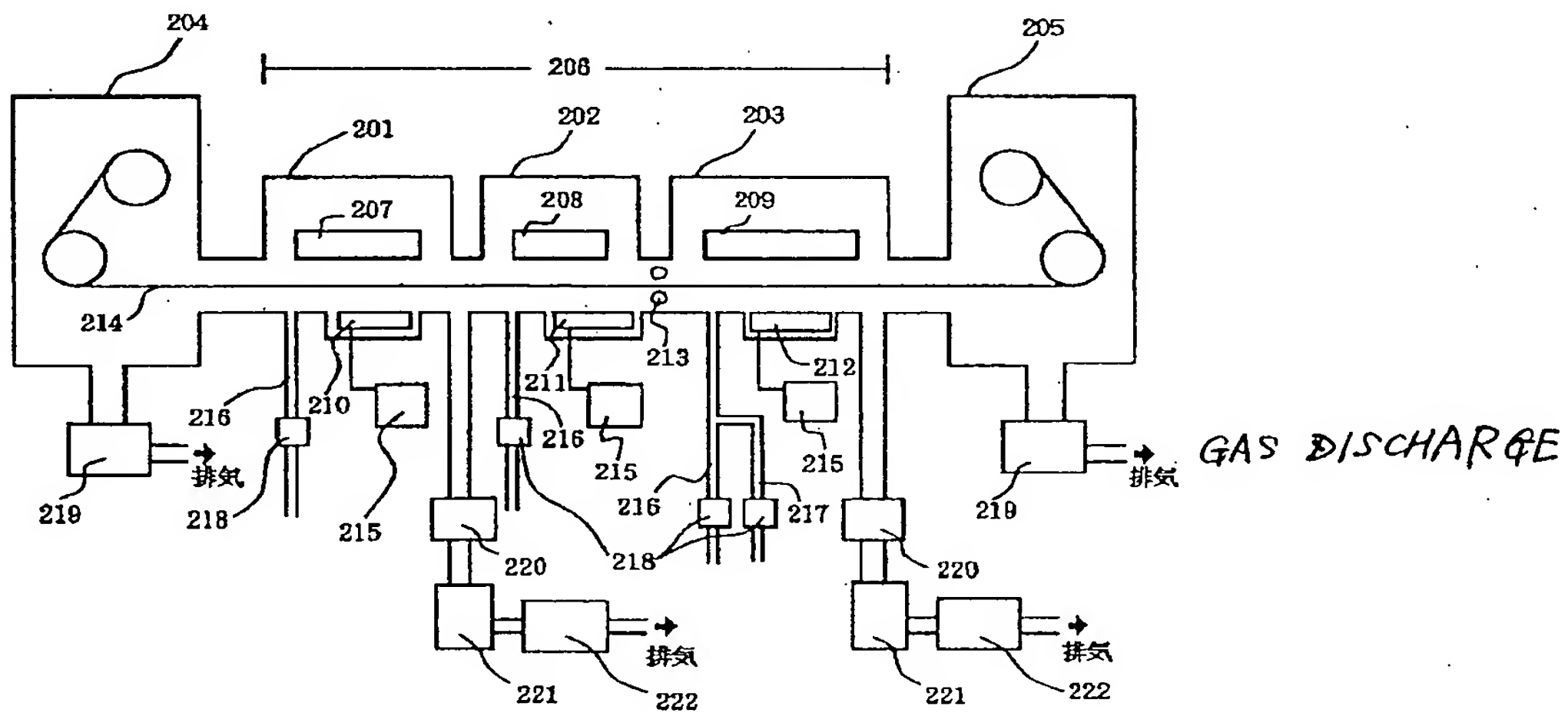
【図1】



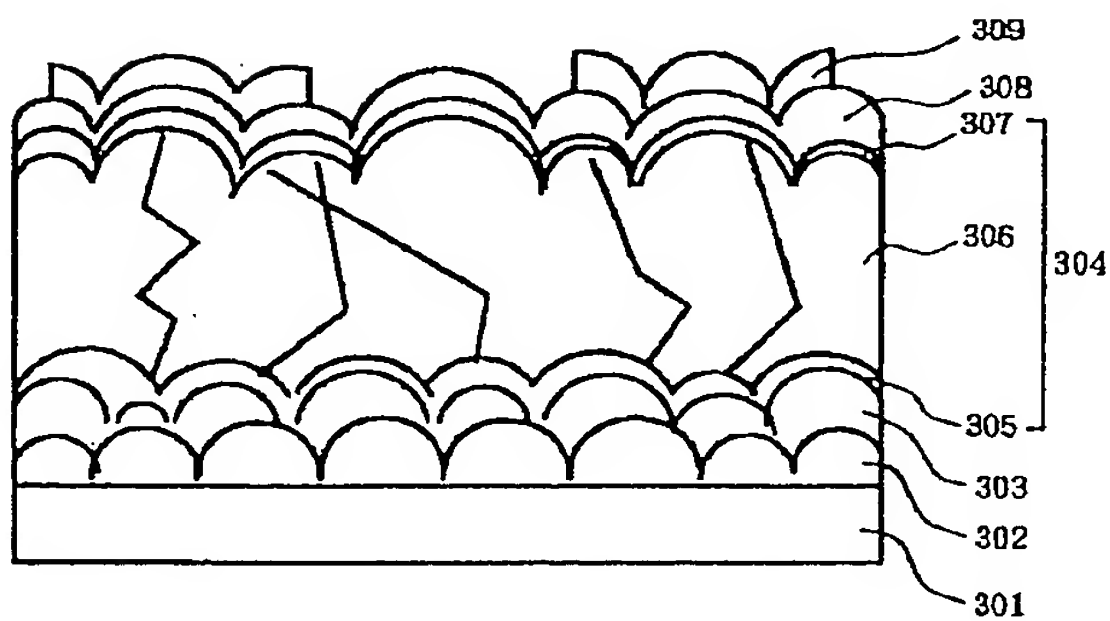
【図3】



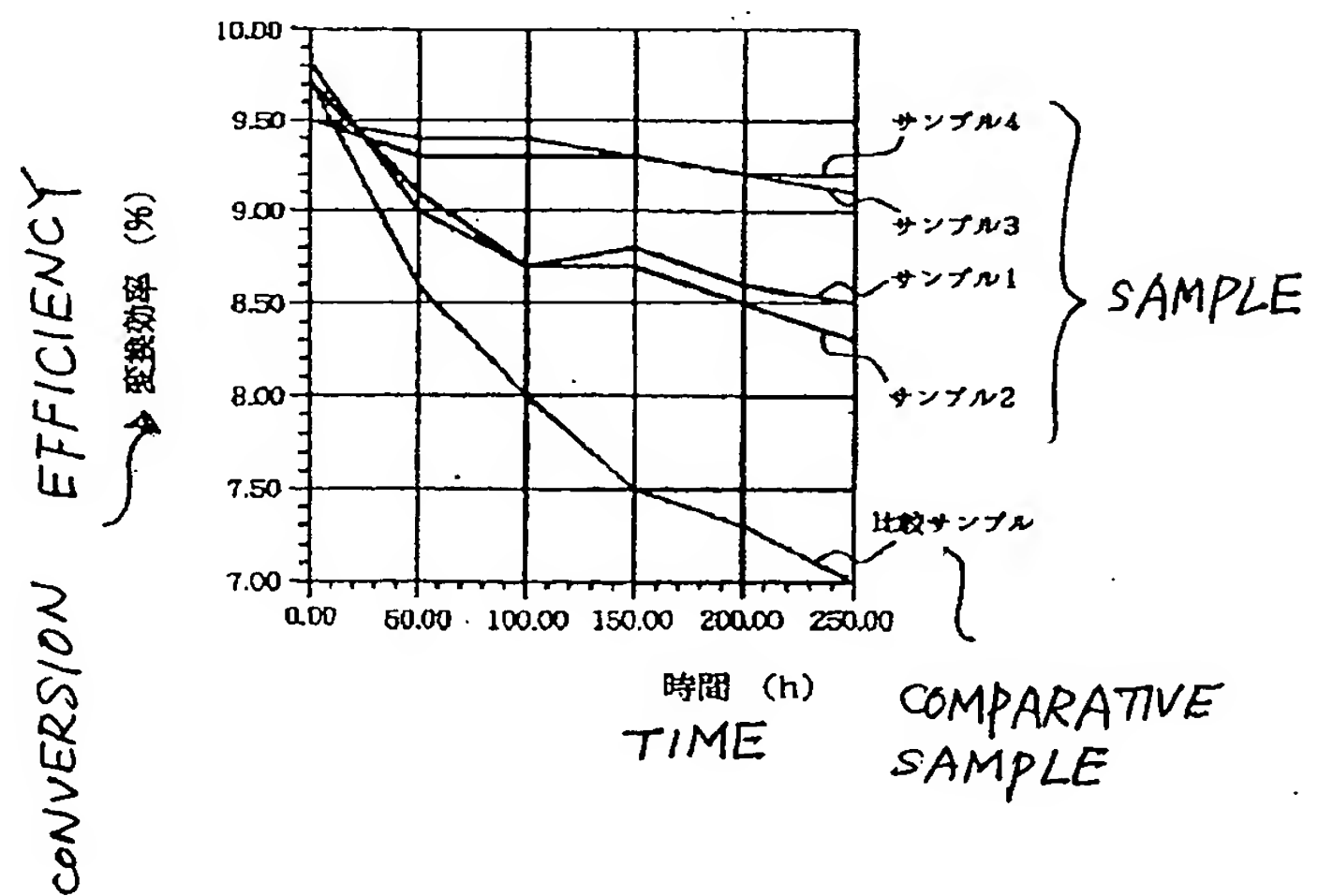
【図2】



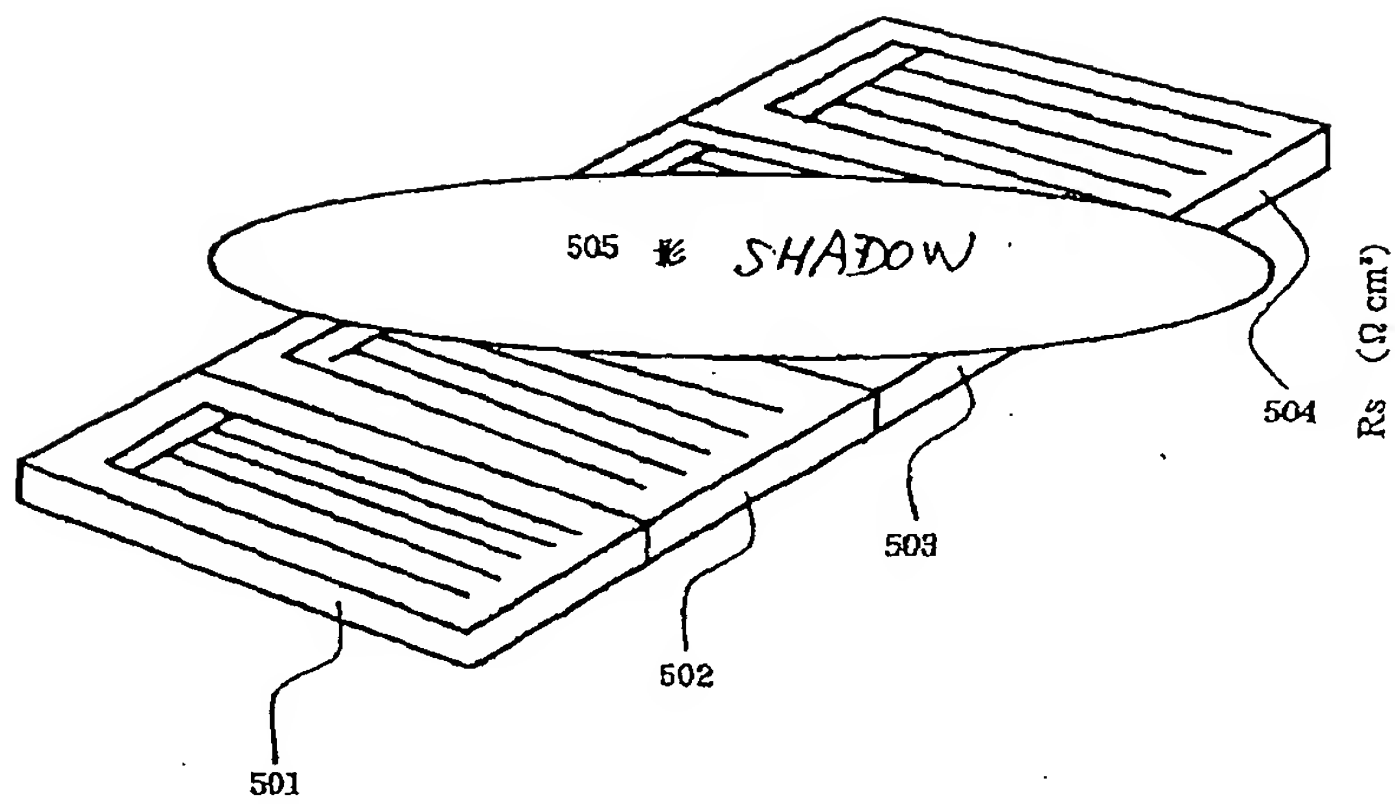
【図4】



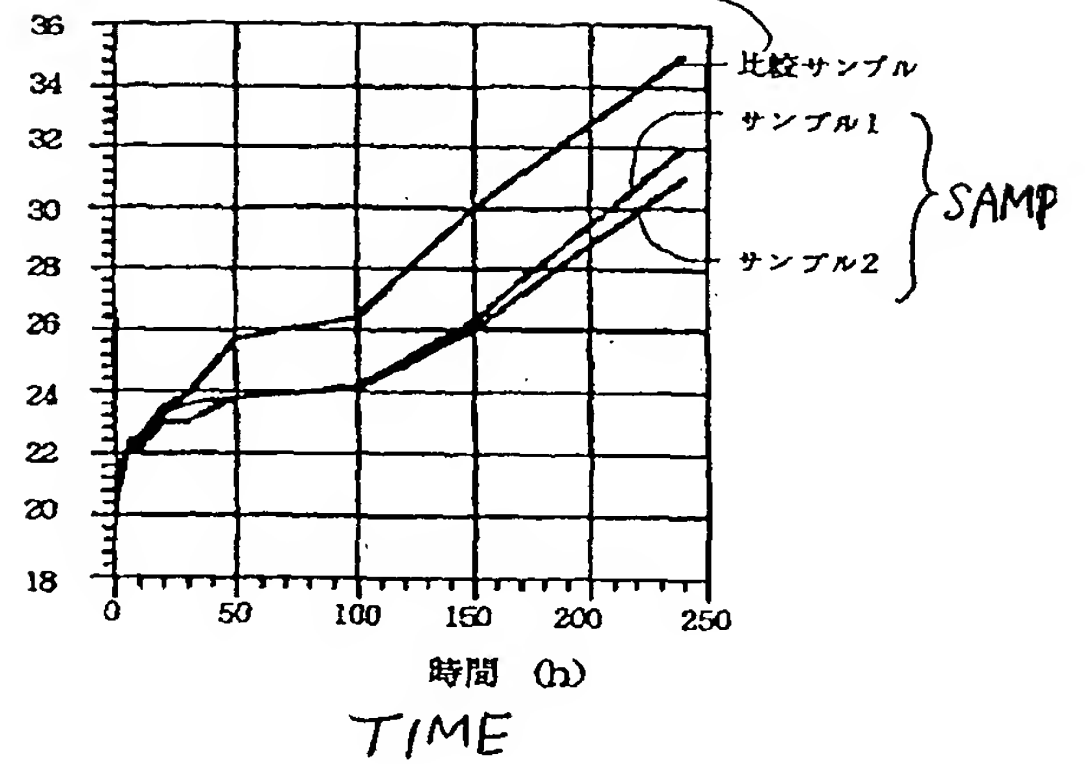
【図9】



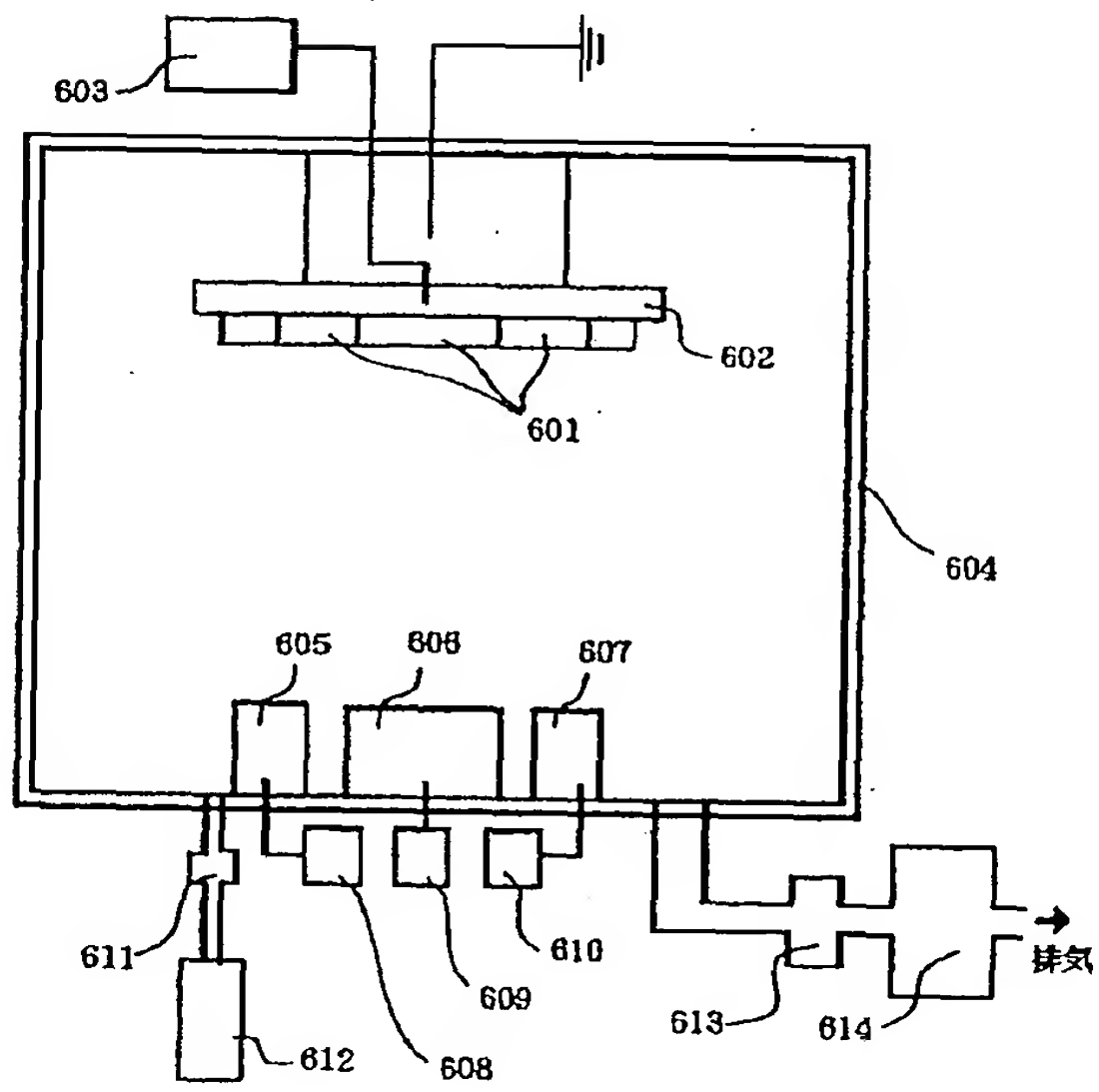
【図5】



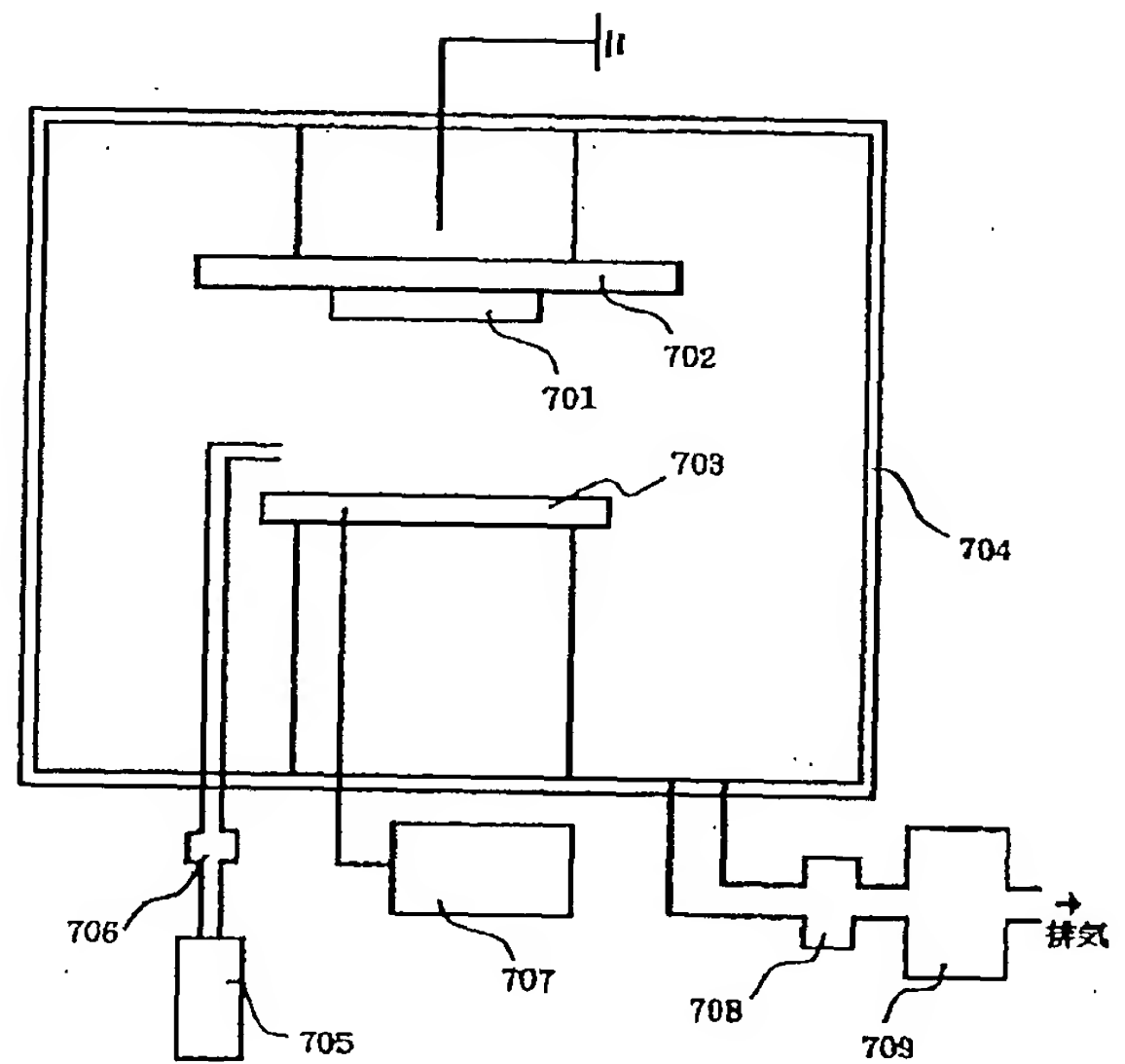
【図10】 COMPARATIVE SAMPLE



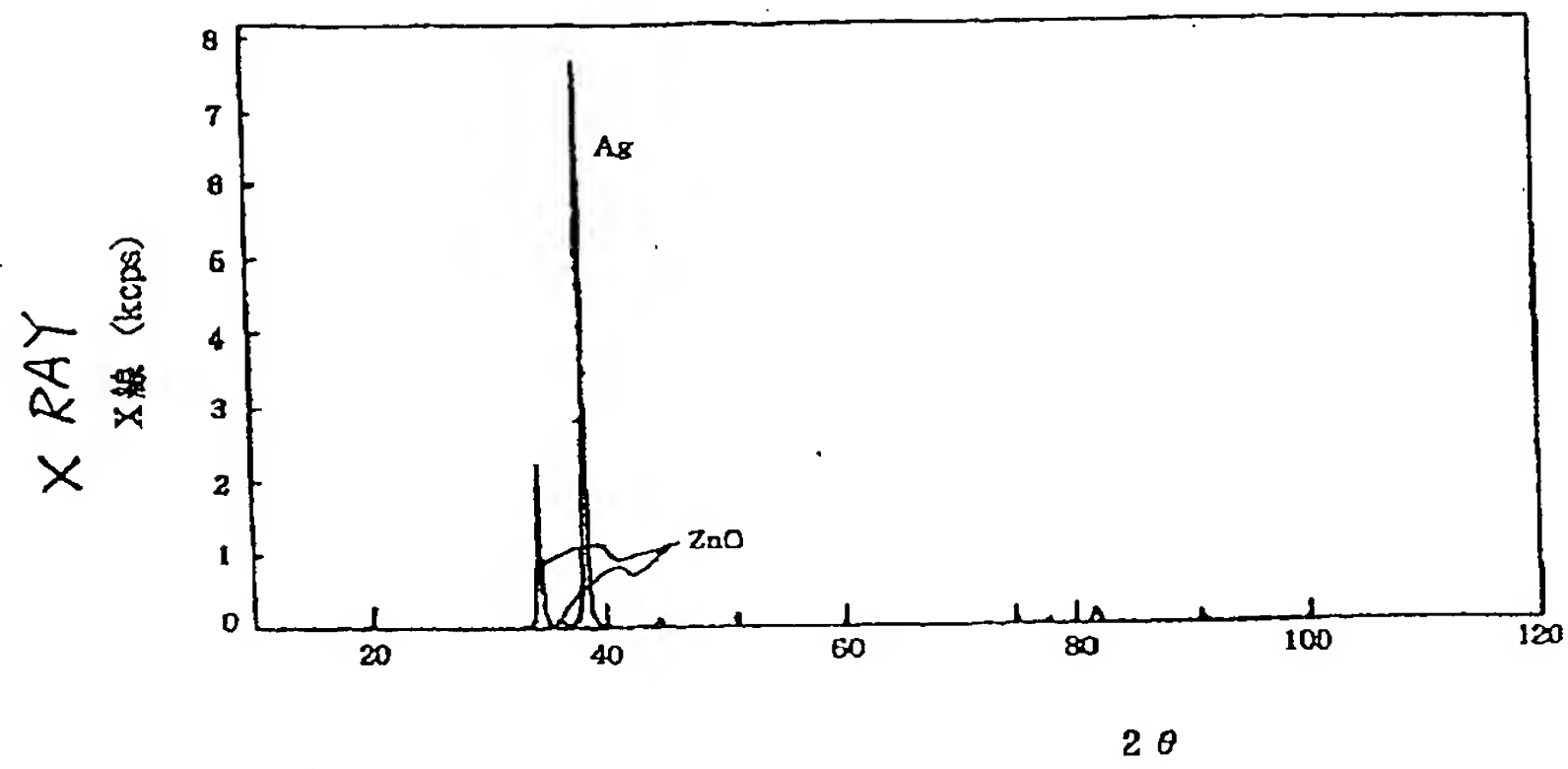
【図6】



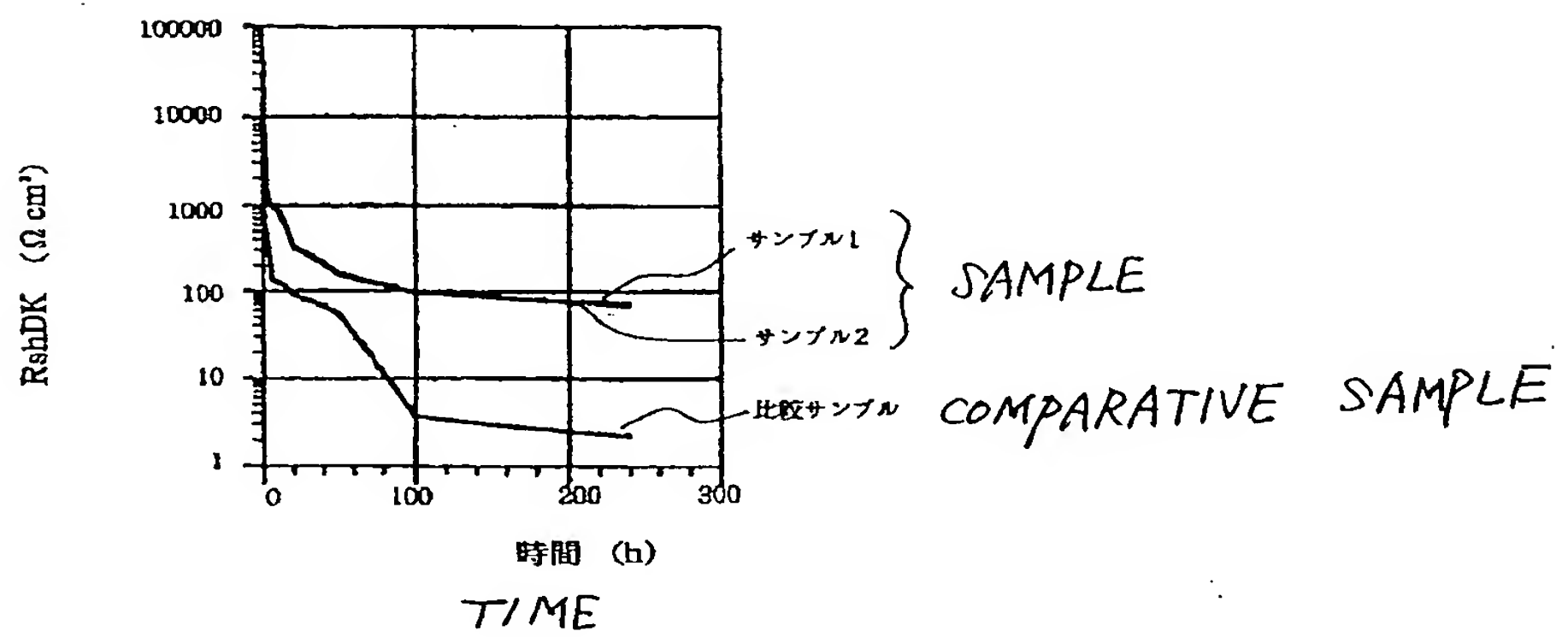
【図7】



【図8】



【図11】



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開平8-32094

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl.⁵
H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 31/ 04

技術表示箇所

M

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

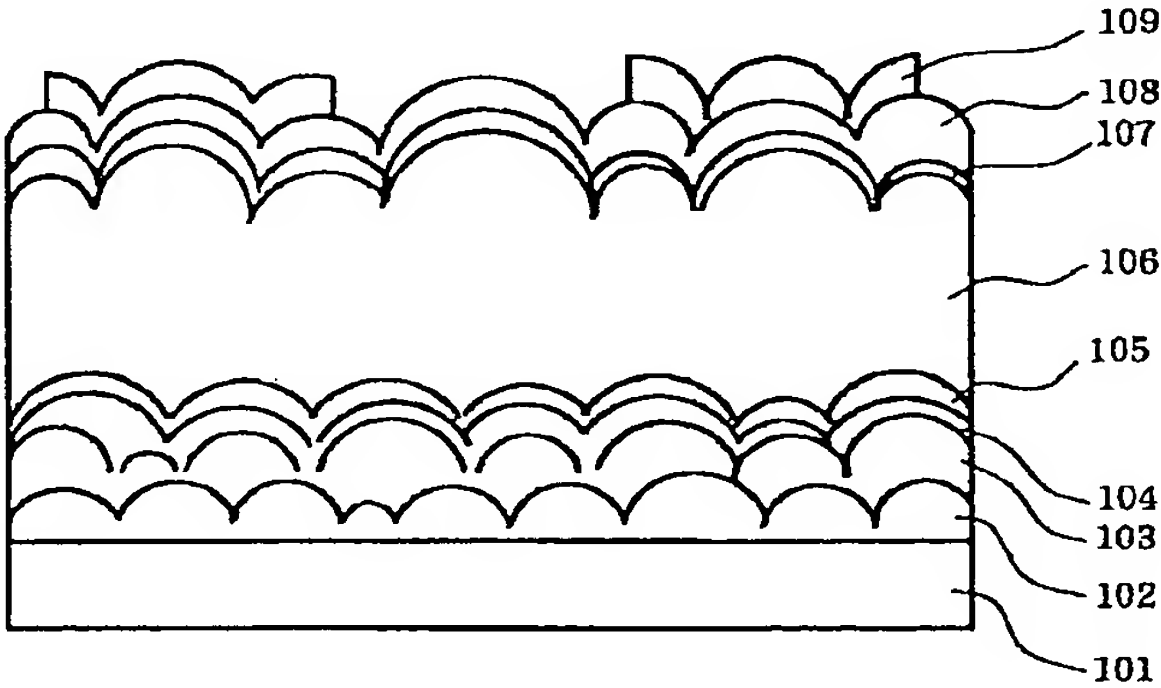
(21)出願番号	特願平6-162446	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成6年(1994)7月14日	(72)発明者	山下 敏裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 福森 久夫

(54)【発明の名称】 薄膜半導体太陽電池及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、高い変換効率を長期間にわたり維持することが可能な、信頼性の高い薄膜半導体太陽電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 導電性基板上に、少なくともZnO透明導電層、半導体層、透明電極を形成してなる薄膜半導体太陽電池において、前記透明導電層が少なくとも2層から成り、その内1層が結晶の透明導電層であり、1層がアモルファスの透明導電層であることを特徴とする。前記薄膜半導体太陽電池の製造方法であって、前記結晶の透明導電層の成膜温度より低い温度でアモルファスの透明導電層を堆積することを特徴とする。あるいは、前記結晶の透明導電層の成膜速度より速い成膜速度でアモルファスの透明導電層を堆積することを特徴とする。



(2)

特開平08-032094

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基板上に、少なくともZnO透明導電層、半導体層、透明電極を形成してなる薄膜半導体太陽電池において、前記透明導電層が少なくとも2層から成り、その内1層が結晶の透明導電層であり、1層がアモルファスの透明導電層であることを特徴とする薄膜半導体太陽電池。

【請求項2】 導電性基板上に、少なくともZnO透明導電層、半導体層、透明電極が形成され、前記透明導電層が少なくとも2層から成り、その内1層が結晶の透明導電層であり、1層がアモルファスの透明導電層である薄膜半導体太陽電池の製造方法であって、前記結晶の透明導電層の成膜温度より低い温度でアモルファスの透明導電層を堆積することを特徴とする薄膜半導体太陽電池の製造方法。

【請求項3】 前記結晶の透明導電層を成膜温度300℃以上でスパッタリング法により堆積し、前記アモルファスの透明導電層を成膜温度80℃以下でスパッタリング法により堆積することを特徴とする請求項2に記載の薄膜半導体太陽電池の製造方法。

【請求項4】 導電性基板上に、少なくともZnO透明導電層、半導体層、透明電極が形成され、前記透明導電層が少なくとも2層から成り、その内1層が結晶の透明導電層であり、1層がアモルファスの透明導電層である薄膜半導体太陽電池の製造方法であって、前記結晶の透明導電層の成膜速度より速い成膜速度でアモルファスの透明導電層を堆積することを特徴とする薄膜半導体太陽電池の製造方法。

【請求項5】 前記結晶の透明導電層を9nm/sより遅い成膜速度でスパッタリング法により堆積し、前記アモルファスの透明導電層を成膜速度9nm/s以上でスパッタリング法により堆積することを特徴とする請求項4に記載の薄膜半導体太陽電池の製造方法。

【請求項6】 可とう性のある長尺の導電性基板を長手方向に搬送しながら、それぞれ異なる堆積室で、前記結晶の透明導電層及び前記アモルファスの透明導電層を連続して堆積することを特徴とする請求項2～5のいずれか1項に記載の薄膜半導体太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は薄膜半導体太陽電池及びその製造方法に係わり、特に、高い変換効率を長期間維持可能とする信頼性の高い薄膜半導体太陽電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在の我々人類が消費するエネルギーは、石油や石炭のような化石燃料を用いた火力発電、及び原子力発電に大きく依存している。しかし、使用時に発生する二酸化炭素により地球の温暖化をもたらす化石燃料に、あるいは不慮の事故のみならず正常な運転時に

おいてすら放射線の危険が皆無とは言えない原子力に、今後も全面的に依存していく事には問題が多い。そこで、地球環境に対する影響が極めて少ない太陽電池を用いた太陽光発電が注目され、一層の普及が期待されている。

【0003】 しかしながら、太陽光発電の現状においては、本格的な普及を妨げているいくつかの問題がある。

【0004】 従来太陽光発電用の太陽電池には、単結晶または多結晶のシリコンが多く用いられてきた。しかしこれらの太陽電池では結晶の成長に多くのエネルギーと時間を要し、またその後も複雑な工程が必要となるため量産性が上にくく、低価格での提供が困難である。一方アモルファスシリコン（以下a-Siと記載）や、CdS、CuInSe₂などの化合物半導体を用いた、いわゆる薄膜半導体太陽電池が盛んに研究、開発されている。これらの太陽電池では、ガラスやステンレススチールなどの安価な基板上に必要なだけの半導体層を形成すればよく、その製造工程も比較的簡単であり、低価格化できる可能性を持っている。しかし薄膜太陽電池は、その変換効率が結晶シリコン太陽電池に比べて低く、しかも長期の使用に対する信頼性に不安があるため、これまで本格的に使用されるに至っていない。かかる問題を解決し、薄膜太陽電池の性能を改善するため、以下に示す様々な工夫がなされている。

【0005】 その一つが、基板表面の光の反射率を高めることにより、薄膜半導体層で吸収されなかった太陽光を、再び半導体層に戻し入射光を有効に利用するための裏面反射層（導電性基板上に、金属層及び透明導電層をそれぞれ堆積したもの）である。すなわち、反射率の高い金属の層を基板上に形成した後に薄膜半導体層を形成するとよい。反射率の高い金属としては、銀（Ag）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）などが知られているが、なかでもAgは、反射率が98%と際だって高く、太陽電池特性、特に光電流（J_{SC}）向上の効果は高い。さらに、金属層と半導体層の間に適当な光学的性質を持った透明導電層を介在させると、多重干渉効果によりさらに反射率を高める事ができる。

【0006】 この様な透明導電層を用いる事は薄膜太陽電池の信頼性を高める上でも効果がある。特公昭60-41878号公報には透明導電層を用いる事により半導体と金属層が合金化する事を防止できるとの記載がある。また米国特許第4,532,372号および第4,598,306号には、適度な抵抗を持った透明導電層を用いる事により、半導体層に短絡箇所が発生しても電極間に過剰な電流が流れるのを防止できるとの記載がある。

【0007】 また、薄膜太陽電池の変換効率を高めるための別の工夫として、太陽電池の表面又は半導体層と裏面反射層との界面を微細な凹凸状（テクスチャー構造）とする方法がある。このような構成とする事により、太

(3)

特開平08-032094

陽電池の表面又は半導体層と裏面反射層との界面で太陽光が散乱され、更に半導体の内部に閉じこめられ（光トラップ効果）、半導体中で有効に太陽光を吸収できる様になる。薄膜半導体の表面から太陽光を入射する場合には、裏面反射層に用いる金属層の表面をテクスチャー構造とすればよい。M.Hirasaka, K.Suzuki, K.Nakalani, M.Asano, M.Yano, H.Okaniwa はA1を基板温度や堆積速度を調整して堆積する事により裏面反射層用のテクスチャー構造が得られる事を示している(Solar Cell Materials, 20(1990) pp99-110)。

【0008】さらに、金属層と透明導電層の2層からなる裏面反射層の考え方と、テクスチャー構造の考え方を組み合わせる事もできる。米国特許第4,419,533号には金属層の表面がテクスチャー構造を持ち、且つその上に透明導電層が形成された裏面反射層が開示されている。

【0009】このような裏面反射層を用いた従来の薄膜半導体太陽電池構成の一例を図3に示す。301は導電性の基板であり、その表面に反射率が高く表面がテクスチャー構造となった金属層302が形成されている。

【0010】さらに、その上に透明導電層303が形成されている。透明導電層303は半導体層304を透過してきた太陽光に対しては透明である。その表面も金属層302と同様テクスチャー構造となっている。この上に半導体層304がある。ここでは、半導体層としてa-Siのpin接合を用いた例を示してある。

【0011】ここで、305はn型a-Si、306はi型a-Si、307はp型a-Siである。半導体層304が薄い場合には、図3に示すように半導体層304が、透明導電層303と同様のテクスチャー構造を示す事が多い。308は表面の透明電極である。その上に楕型の集電電極309が設けられている。この様な構成の裏面反射層を用いると太陽電池の変換効率は著しく向上する事が期待されるが、実際の使用にあたっては、信頼性の観点から問題点が残されている。

【0012】図3に構造の太陽電池において、透明導電層303を省略した太陽電池を作ると、変換効率が低くなるばかりでなく、しばしば導電性基板301と集電電極309の間の抵抗が低く規定の出力が発生しない状態（シャント）が発生する。シャントを起こした太陽電池を金属顕微鏡で調べると、しばしば直接明るいスポットが観察できる。これは半導体層304に発生したピンホールで、半導体層304を堆積する以前に表面に載っていたダストや、半導体層304の一部が、半導体層304の堆積後に表面から離脱した跡と考えられる。この状況で透明電極308を積層すると、透明電極308が金属層302に直接接触するため、電極間の抵抗が下がり、また太陽電池の出力電流が外部に取り出されず、ピンホール310の箇所を流れるため変換効率が低下すると考えられる。しかし、実際の太陽電池の生産におい

て、装置間の移動の際、ダストが載ったり、基板の凹凸箇所から半導体層304がフレーク状に剥離したりするのを完全に防止することは困難である。

【0013】しかるに適当な透明導電層303を導入することにより、シャントは大幅に改善できる。これは図4に示すように、ピンホール310において、透明電極308と金属層302の間に透明導電層303が介在するため、透明導電層303の抵抗に応じて、リーク電流が制限されるためと考えられる。

【0014】しかし、この様な改善がなされた後でも、太陽電池の使われ方次第では依然として問題があることが分かった。

【0015】例えば、一般に、太陽電池単体では出力電圧が0.6~2.5V程度と低いため、図5に示す様に、複数のサブモジュール（上記の薄膜半導体太陽電池をモジュール化したもの）501~504を直列接続して使用する。屋外での実使用時に、もしサブモジュールの内の502、503に影505がかかったとすると、このサブモジュール502、503の出力電流は、他のサブモジュールに比べ極端に小さくなり、実質的にこのサブモジュールは内部インピーダンスが大きくなる。その結果、他のサブモジュールの出力電圧が逆にかかり（パーシャルシェード状態とよばれる）、即ち逆バイアスが印加されて、サブモジュールの破壊につながる。

【0016】このように太陽電池は様々の温湿度環境下で使用されるので、通常最も厳重なテストとして高温高湿の雰囲気での逆バイアステスト（以下、HHB試験と略称。）を行うのが一般的であり、これをクリアする必要がある。

【0017】ところが、この様なテストを行ってみると、透明導電層303を導入した薄膜太陽電池でも、時間の経過とともに変換効率の低下が進行する場合が少なくない。特に金属層302の表面がテクスチャー構造を持つ場合には変換効率の低下が急激に進む傾向が見られる。

【0018】以上述べたように、現状の薄膜太陽電池は、過酷な環境下での信頼性が十分でなく、より信頼性のある太陽電池が望まれている。

【0019】

【発明が解決しようとしている課題】かかる状況に鑑み、本発明は、高い変換効率を長期間にわたり維持することが可能な、信頼性の高い薄膜半導体太陽電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜半導体太陽電池は、導電性基板上に、少なくともZnO透明導電層、半導体層、透明電極を形成してなる薄膜半導体太陽電池において、前記透明導電層が少なくとも2層から成り、その内1層が結晶の透明導電層であり、1層がアモルファスの透明導電層であることを特徴とする。

(4)

特開平08-032094

【0021】本発明の薄膜半導体太陽電池の製造方法は、導電性基板上に、少なくともZnO透明導電層、半導体層、透明電極が形成され、前記透明導電層が少なくとも2層から成り、その内1層が結晶の透明導電層であり、1層がアモルファスの透明導電層である薄膜半導体太陽電池の製造方法であって、前記結晶の透明導電層の成膜温度より低い温度でアモルファスの透明導電層を堆積することを特徴とする。

【0022】前記結晶の透明導電層を成膜温度300℃以上でスパッタリング法により堆積し、前記アモルファスの透明導電層を成膜温度80℃以下でスパッタリング法により堆積するのが好ましい。

【0023】また、本発明の薄膜半導体太陽電池の製造方法は、導電性基板上に、少なくともZnO透明導電層、半導体層、透明電極が形成され、前記透明導電層が少なくとも2層から成り、その内1層が結晶の透明導電層であり、1層がアモルファスの透明導電層である薄膜半導体太陽電池の製造方法であって、前記結晶の透明導電層の成膜速度より速い成膜速度でアモルファスの透明導電層を堆積することを特徴とする。

【0024】前記結晶の透明導電層を成膜速度9nm/sより低い成膜速度でスパッタリング法により堆積し、前記アモルファスの透明導電層を成膜速度9nm/s以上でスパッタリング法により堆積するのが好ましい。

【0025】また、本発明の薄膜半導体太陽電池の製造方法は、可とう性のある長尺の導電性基板を長手方向に搬送しながら、それぞれ異なる堆積室で、結晶の透明導電層及びアモルファスの透明導電層を連続して堆積することを特徴とする。

【0026】

【作用】以下に本発明の作用を、実施態様例とともに説明する。

【0027】導電性基板上に、透明導電層、半導体層、透明電極を形成してなる薄膜半導体太陽電池において、透明導電層を少なくとも2層構造とし、その内1層を結晶の透明導電層とし、1層をアモルファスの透明導電層とすることにより、高い変換効率等の太陽電池特性を長期間に渡り安定に維持できる、信頼性の高い太陽電池が得られる。

【0028】これは、透明導電層として、従来の結晶の透明導電層に加えアモルファスの透明導電層を設けることにより、透明導電層と半導体層の界面を滑らかな接合とし、密着性が向上するためと考えられる。即ち、透明導電層をアモルファスを設けることにより、付着力が向上し、シリーズ抵抗の上昇を軽減できると考えられる。さらに、アモルファス透明導電層を配することで、結晶透明導電層の結晶粒の隙間を埋めて金属層(Ag)のマイグレーションを防止するため、シャント抵抗の低下を抑える事ができると考えられる。

【0029】本発明の透明導電層は、真空蒸着法、スパ

ッタリング法等の成膜法により形成される。特にスパッタリング法が好ましく、成膜温度または/及び成膜速度を制御することにより、結晶またはアモルファス構造とすることができる。

【0030】特に、成膜温度は、結晶透明導電層の場合300℃以上が好ましく、アモルファス透明導電層の場合は80℃以下が好ましい。この温度範囲で透明導電層を形成することにより、より変換効率が高く、信頼性の高い太陽電池が得られる。

【0031】同様の理由から、成膜速度は結晶透明導電層の場合、9nm/sより低い成膜速度で形成し、アモルファス透明導電層は9nm/s以上で形成するのが好ましい。

【0032】本発明の導電性基板は、ステンレス鋼、亜鉛鋼等の導電性基板が用いられるが、反射率を高めるために、Ag、Al、Cu等の高反射率の金属層を設けるのが好ましい。また、ガラス等の絶縁性基板に等の金属膜を形成したものも用いることができる。また、本発明は、長尺基板を用いたロールツーロール式の成膜装置を用いて連続成膜することも可能である。

【0033】以下に、本発明の透明導電層の形成方法を説明する。図2は、透明導電膜形成装置として好適に用いられるロールツーロール式スパッタリング装置である。図2の装置は、基板送り出しチャンバー204、基板巻き取りチャンバー205、成膜チャンバー206から構成される。成膜チャンバー206は、金属層(Ag)を堆積する反応室201、2層の透明導電層を独立に堆積できる反応室202、203から構成され、各反応室には、金属層ターゲット(Ag)210、ZnOターゲット211、212が取り付けられている。

【0034】また、成膜温度を制御するために、ヒータ207、208、209及び基板冷却機構213が設けられている。基板冷却装置は、アモルファスの透明導電層を低温80℃以下にて成膜するためのものである。

【0035】さらに、214は長尺状基板、215はスパッタ電源、216はスパッタリングガス供給源(Ar)、217は反応ガス供給源(O₂)、218はガス流量調節器、219はロータリーポンプ、220は自動圧力調節器、221は拡散ポンプ、222はメカニカルブースターポンプとロータリーポンプである。

【0036】導電性基板(長尺状基板)214を基板送り出しチャンバー204から成膜チャンバー206を介して基板巻き取りチャンバーに搬送しながら、基板上に金属層(Ag)、結晶のZnO透明導電層(ZnO)、アモルファスのZnO層をそれぞれ所望の温度で連続して堆積する。

【0037】以下に、本発明を完成するに至った過程で行った実験を示す。

【0038】(実験1)本実験では、図3に示す構造の太陽電池を種々の条件で作製し、成膜温度とZnO透明

(5)

特開平08-032094

導電膜の形態及び太陽電池特性の関係を調べた。

【0039】まず、図6に示すスパッタリング装置を用いて、導電性基板（SUS430）601上に、金属層（Ag）302を堆積した。ターゲット605としてAg99.99%ターゲットをセットし、Arガス24.8sccmを流し、圧力2mTorr、成膜温度350℃で、電流0.15A、電圧380Vを印加して、Agを基板上に金属層を400nm堆積した。

【0040】次に、金属層（Ag）302上に、透明導電層（ZnO）303を堆積した。ターゲット605として、ZnO99.99%ターゲットをセットし、Ar24.8sccmを流し、圧力10mTorrとし、成膜温度 T_s を50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃と種々変えて、電流0.15A、電圧380Vを印加し、透明導電層（ZnO）を1000nm形成した。ここで、成膜速度は0.2nm/sとした。得られた膜についてX線回折により結晶構造を調べた。

【0041】X線回折は、結晶構造を研究するため、盛んに行われている方法で、結晶では、ある一定の角度 2θ の方向に回折が行われ、鋭いピークが出る。一方、アモルファス構造では、そのピークが現れない。この違いから、X線回折による材料の結晶構造を知る事が出来る。

【0042】図8に、結晶のZnOのX線回折の結果の一例を示した。このサンプルは、導電性基板上に、金属層（Ag）を堆積し、さらに、従来の透明導電層を堆積したものであるため、Agのピークも同時に現れている。もし、アモルファスの透明導電層であれば、図8のような回折パターンは現れない。

【0043】種々の成膜温度 T_s で形成した透明導電層のX線回折を調べた結果を表1に示す。表1が示すように、80℃以下で成膜した透明導電層はアモルファス構造となることが分かった。

【0044】続いて、図7に示したRFプラズマCVD法による装置を使用し、薄膜半導体層304を次のようにして堆積した。図7の装置に、導電性基板上301に金属層302を堆積しさらに透明導電層303を堆積したもの（ここでは、基板701と総称する）を図のようにセットし、排気用ポンプ709で排気した。ガス供給手段705でガスを供給し、RF電源707をRF電極703に印加し、電極703とアースにつながる基板701との間に放電を立て、原料ガスを分解し基板701上にn型a-Si層305、i型a-Si層306、p型微結晶（ μc ）-Si層307をそれぞれ10nm、300nm、10nm成膜した。なお、成膜温度は350℃として、原料ガスとして SiH_4 、 PH_3 （n型a-Si層）、 SiH_4 （i型a-Si層）、 SiH_4 、 BF_3 、 H_2 （p型 μc -Si層）を用いた（なお、 SiH_4

等グロー放電分解法によるa-Si中には、10%程度の水素（H）が含まれる為、一般的にはa-Si:Hと表記されるが、本説明中では単にa-Siと表記するものとする）。

【0045】この薄膜半導体層304上に、透明電極層308を抵抗加熱蒸着法により80nm堆積し、さらに、EB蒸着法により1 μm の集電電極309を形成し、図3に示した薄膜半導体太陽電池を作製した。

【0046】この薄膜半導体太陽電池を、温度80℃、湿度80%、バイアス電圧-0.8VのHHB試験に投入し、耐久試験を行った。この結果を表1に示す。

【0047】表1で、シリーズ抵抗（ R_s ）の項目の R_s （240h）/ R_s （0h）とは、HHB試験投入後240時間のシリーズ抵抗 R_s （240h）の値をHHB試験投入前のシリーズ抵抗 R_s （0h）の値で割った値である。即ち、この値が低いほど、シリーズ抵抗の上昇が少なく、信頼性の高いサンプルと言える。また、シャント抵抗（ R_{sh} ）の項目は、逆に数値が高いほどシャント抵抗の低下が少なく、信頼性の高いサンプルと言える。

【0048】表1が示すように、アモルファスZnOは、光電流 J_{sc} を低くする傾向があるが、信頼性に優れている事がわかる。また、結晶のZnOは、信頼性に乏しいが、 J_{sc} を上げる効果は高い。このように、それぞれ優れた特徴を有するが、信頼性、高電流を満足するものではないことが分かった。

【0049】（実験2）図6に示したスパッタリング装置を用いて、実験1と同様にして、導電性基板上に、金属層（Ag）を堆積し、さらにスパッタ電源のパワー（W）を変えて種々の成膜速度で透明導電層を1000nm堆積し、X線回折の測定を行った。なお、透明導電層の成膜速度は、0.1nm/s、0.2nm/s、0.5nm/s、1nm/s、2nm/s、3nm/s、5nm/s、6nm/s、7nm/s、8nm/s、9nm/s、10nm/sとした。また、成膜温度は300℃とした。X線回折測定の結果を表2に示す。

【0050】表2より、成膜速度9nm/s以上に成膜した透明導電層はアモルファス構造となり、それより遅い成膜速度では結晶となることが分かった。

【0051】さらに、実験1と同様にして、半導体層、透明電極、集電電極を形成して図3に示した構造の太陽電池を作製した。作製した太陽電池について、実験1と同様にしてHHB試験を行った結果を表2に示す。

【0052】表2からも、アモルファスZnOは信頼性に優れて、結晶のZnOは J_{sc} を上げる効果は高いことが分かる。

【0053】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されることはない。

(6)

特開平08-032094

【0054】（実施例1）図1に示す透明導電層を2層構造とした太陽電池を作製した。

【0055】図2に示すロールツーロール式スパッタリング装置を用いて、長尺の導電性基板上に金属層Ag（400nm）と、表3に示す成膜温度で2層の透明導電層（それぞれ10nm、1000nm）を連続して形成した。なお、透明導電層の成膜速度は、結晶、アモルファスとも0.2nm/sとした。

【0056】次に、長尺基板を切断し、実験1と同様にして、図7の装置を用いて半導体層を形成し、続いて透明電極、集電電極を形成して薄膜半導体太陽電池を作製した。作製した太陽電池を実験1と同様にしてHHB試験を行い、特性評価を行った。結果を表2に示す。

【0057】表2において、太陽電池の特性 J_{SC} 、 R_S 及び R_{Sh} の全てが良好なものを○、実用上使用可能なものを△、実用上問題があるものを×で示した。

【0058】表2が示すとおり、透明導電層を2層構造とし、その一方を結晶、他方をアモルファス構造とする事で、信頼性、電流特性とも優れた特性を示すことが分かる。特に、結晶の透明導電層を300℃以上で形成し、アモルファスの透明導電層を80℃以下で形成するのが最適であった。

【0059】（実施例2）実験2の結果をもとに、結晶の透明導電層上にアモルファスの透明導電層を互いに違う成膜速度にて成膜した以外は、実施例1と同様にして薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験を行った。なお、透明導電層の成膜温度はいずれも300℃とした。結果を表4に示す。

【0060】表4より、どちらか一方の透明導電層の成膜速度を9nm/s以上とし、他方を9nm/sより低い成膜速度で堆積することにより、アモルファスの透明導電層と結晶の透明導電層からなる2層構造が得られ、光電流並びに信頼性に優れた薄膜太陽電池が得られる事が分かった。

【0061】（実施例3）図6のDCスパッタリング装置を用いて、金属Ag膜を400nm形成し、続いて結晶の透明導電層ZnOを1000nm（成膜速度0.2nm/s、成膜温度350℃）及びアモルファスの透明導電膜ZnOを10nm（成膜速度0.2nm/s、成膜温度80℃）堆積した。

【0062】この上に、実験1と同様にして、薄膜半導体層、透明電極、さらに集電電極を堆積した。これをサンプル1とする。

【0063】また、結晶とアモルファスの透明導電膜の積層順を逆にした以外はサンプル1と同様にしてサン

プル2を作製した。

【0064】一方、比較のため、透明導電層を1層とし、成膜温度300℃、成膜速度0.2nm/sで結晶ZnOを1000nm形成し、他はサンプル1と同様にして比較サンプルを作製した。

【0065】以上のサンプルについてHHB試験を行い、耐久試験を行った。なお、HHB試験では、温度80℃、湿度80%の雰囲気中でバイアス電圧-0.8Vを印加した。各々の太陽電池について、太陽電池変換特性、シャント抵抗 R_{sh} 、シリーズ抵抗の時間変化を追跡した。結果を図9～11に示す。

【0066】図が示すように、従来の太陽電池（比較サンプル）は、かなり早い時間で、太陽電池変換効率及びシャント抵抗（ R_{Sh} ）の低下し、またシリーズ抵抗（ R_S ）も急激に上昇したのに対し、本実施例のサンプル1及び2は、いずれの特性も安定し、高い特性を維持しているのが分かる。

【0067】即ち、本発明において、アモルファスの透明導電層は、結晶の透明導電層の前後どちらにあってもよく、この構成では従来例に比べ、高い信頼性があることが分かる。

【0068】次に、透明導電層/半導体層の界面の付着力を調べるため、密着性テストを行った。密着性テストは、サンプルをカッターナイフにて基盤の目状に切断し、その上に、テープを貼って均等な力で膜を剥すテストである。

【0069】テストの結果、従来の太陽電池は、25個中25個の剥がれを生じが、本実施例のサンプルは全く剥離は観られなかった。また、剥がれた比較サンプルをXMA分析した結果、透明導電層と半導体層の界面で剥離していることが判明した。

【0070】（実施例4）本実施例では、透明導電層を3層及び4層構造とした太陽電池を作製した。3層構造の構成は、基板側から結晶1000nm/アモルファス10nm/結晶1000nmとし、4層構造では結晶1000nm/アモルファス10nm/結晶1000nm/アモルファス10nmとした。これらの太陽電池を、それぞれサンプル3及びサンプル4とする。

【0071】このサンプルをHHB試験用の環境試験箱に240時間投入し、太陽電池変換効率の時間的変化を調べた。結果を図9に示す。図が示すように、透明導電層を多重とすることで、さらに安定性が向上することが分かる。

【0072】

【表1】

(7)

特開平08-032094

成膜温度 (°C)	X線回折	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s (240h) / R_s (0h)	R_{sh} (240h) / R_{sh} (0h)
50	A	14.88	1.1	0.83
60	A	14.89	1.18	0.77
70	A	14.92	1.15	0.75
80	A	15.13	1.23	0.59
90	C	15.29	1.42	2×10^{-2}
100	C	15.33	1.55	4×10^{-2}
150	C	15.41	1.52	6×10^{-2}
200	C	15.77	1.8	7×10^{-2}
250	C	15.93	1.58	8×10^{-2}
300	C	17.11	1.68	9×10^{-2}
350	C	17.44	1.75	2×10^{-3}
400	C	17.82	1.82	1×10^{-3}

*) A: アモルファス、C: 結晶

【0073】

【表2】

成膜速度 (nm/s)	X線回折	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s (240h) / R_s (0h)	R_{sh} (240h) / R_{sh} (0h)
0.1	C	18.11	1.85	2×10^{-3}
0.2	C	17.88	1.88	1×10^{-3}
0.5	C	17.82	1.75	2×10^{-3}
1	C	17.13	1.63	1×10^{-3}
2	C	17.29	1.42	6×10^{-2}
3	C	18.93	1.55	4×10^{-2}
5	C	18.81	1.52	3×10^{-2}
6	C	18.87	1.44	2×10^{-2}
7	C	18.93	1.38	3×10^{-2}
8	C	17.11	1.28	1×10^{-2}
9	A	15.44	1.15	0.88
10	A	15.82	1.12	0.92

*) A: アモルファス、C: 結晶

【0074】

【表3】

(8)

特開平08-032094

第1の透明導電層 成膜温度 (°C)	第2の透明導電層 成膜温度 (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s (240h) R_s (0h)	R_{sh} (240h) R_{sh} (0h)	評価
250	70	16.1	1.02	0.72	△
300	70	17.2	1.05	0.75	○
350	70	17.5	1.08	0.71	○
400	70	17.9	1.05	0.72	○
250	80	15.8	1.15	0.52	△
300	80	17.2	1.2	0.58	○
350	80	17.8	1.12	0.61	○
400	80	17.9	1.11	0.55	○
250	90	15.8	1.38	1×10 ⁻²	×
300	90	16.5	1.42	3×10 ⁻²	×
350	90	17.4	1.44	6×10 ⁻³	×
400	90	17.8	1.44	1×10 ⁻³	×

【0075】

【表4】

第1の透明導電層 成膜速度 ^{*)}	第1の透明導電層 成膜速度 ^{*)}	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s (240h) R_s (0h)	R_{sh} (240h) R_{sh} (0h)	評価
1	8	16.8	1.68	3×10 ⁻³	×
9	8	17.2	1.55	4×10 ⁻³	×
9	8	17.2	1.08	0.57	○
10	8	17.9	1.05	0.62	○
1	9	17.8	1.01	0.77	○
3	9	17.2	1.02	0.78	○
9	9	15.8	1.02	0.81	×
10	9	14.9	1.01	0.75	×
1	10	17.8	1.08	0.75	○
3	10	17.5	1.02	0.78	○
9	10	15.4	1.14	0.83	×
10	10	15.8	1.04	0.78	×

*) 成膜速度 (nm/s)

【0076】

【発明の効果】 上述した通り、本発明によれば以下の効果が得られる。本発明は、導電性基板上に、透明導電層、半導体層、透明電極を形成してなる薄膜半導体太陽電池において、透明導電層を少なくとも2層構造とし、その内1層を結晶の透明導電層とし、1層をアモルファスの透明導電層することにより、高い変換効率等の太陽

電池特性を長期間に亘り安定に維持できる、信頼性の高い太陽電池が得られる。

【0077】 本発明の透明導電層は、真空蒸着法、スパッタリング法等の成膜法により形成される。特にスパッタリング法が好ましく、成膜温度または／及び成膜速度を制御することにより、結晶またはアモルファス構造とすることができる。

【0078】本発明の透明導電層において、成膜温度は、結晶透明導電層の場合は300℃以上が好ましく、アモルファス透明導電層の場合は80℃以下が好ましい。この温度範囲で透明導電層を形成することにより、より変換効率が高く、信頼性の高い太陽電池が得られる。

【0079】本発明の透明導電層において、成膜速度は、結晶透明導電層の場合は9nm/sより低い成膜速度で形成し、アモルファス透明導電層は9nm/s以上で形成するのが好ましい。この成膜速度で透明導電層を形成することにより、より変換効率が高く、信頼性の高い太陽電池が得られる。

【0080】本発明の導電性基板は、ステンレス鋼、亜鉛鋼等の導電性基板が用いられるが、反射率を高めるために、Ag、Al、Cu等の高反射率の金属層を設けるのが好ましい。また、ガラス等の絶縁性基板に等の金属膜を形成したものも用いることができる。また、本発明は、長尺基板を用いたロールツーロール式の成膜装置を用いて連続成膜することも可能である。

【0081】したがって、本発明によれば、高い変換効率を長期間にわたり維持することが可能な、信頼性の高い薄膜半導体太陽電池及びその製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜半導体太陽電池の一例を示す模式図である。

【図2】本発明に好適なロールツーロール式スパッタリング装置を示す模式図である。

【図3】従来の薄膜半導体太陽電池を示す模式図である。

【図4】従来の薄膜半導体太陽電池のピンホールを説明する模式図である。

【図5】太陽電池モジュールによるパーシャルシェード状態を示す模式図である。

【図6】半導体層形成に用いるRFプラズマCVD装置を示す模式図である。

【図7】透明導電層の形成に用いるDCスパッタリング装置を示す模式図である。

【図8】結晶ZnO層のX線回折パターンの一例である。

【図9】HHB試験における変換効率の時間変化を示すグラフである。

【図10】HHB試験におけるシリーズ抵抗 R_s の時間変化を示すグラフである。

【図11】HHB試験におけるシャント抵抗 R_{sh} DKの時間変化を示すグラフである。

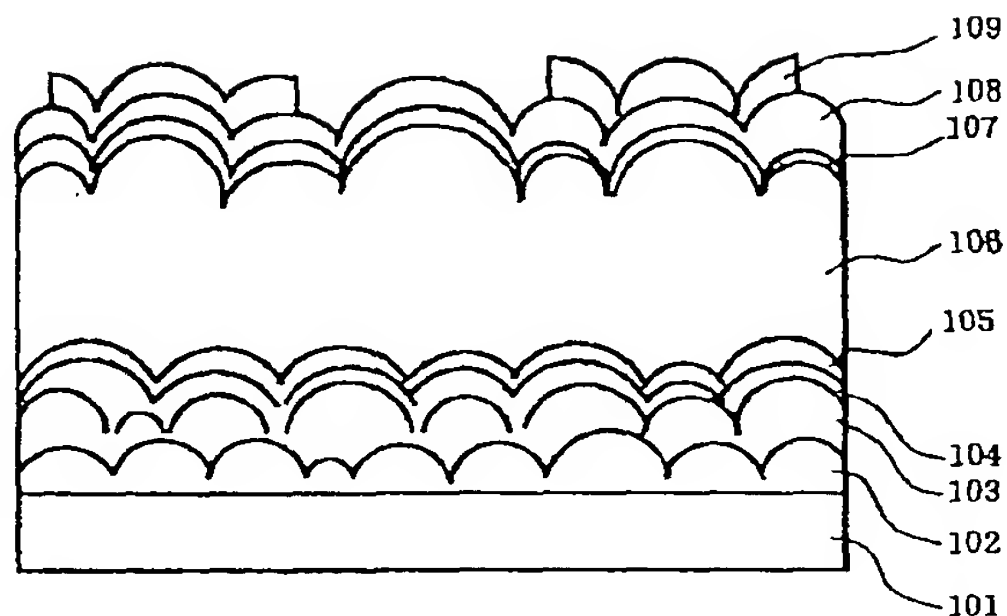
【符号の説明】

- 101 基板、
- 102、302 金属層、
- 103 結晶ZnO層、
- 104 アモルファスZnO層、
- 105、305 n型a-Si、
- 106、306 i型a-Si、
- 107、307 p型a-Si、
- 108、308 透明電極、
- 109、309 集電電極、
- 201 金属層(Ag)堆積反応室、
- 202、203 透明導電層堆積反応室、
- 204 基板送り出しチャンバー、
- 205 基板巻き取りチャンバー、
- 206 成膜チャンバー、
- 207、208、209 ヒータ、
- 210 金属層ターゲット(Ag)、
- 211、212 ZnOターゲット、
- 213 基板冷却機構、
- 214 長尺状基板、
- 215 スパッタ電源、
- 216 スパッタリングガス供給源(Ar)、
- 217 反応ガス供給源(O_2)、
- 218 ガス流量調節器、
- 219 ロータリーポンプ、
- 220 自動圧力調節器、
- 221 拡散ポンプ、
- 222 メカニカルブースターポンプ及びロータリーポンプ、
- 301 導電性基板、
- 303 透明導電層、
- 304 半導体層、
- 310 ピンホール、
- 501～504 サブモジュール、
- 505 影、
- 601、701 基板、
- 602 基板ホルダー、
- 604、704 チャンバー(真空容器)、
- 605～607 ターゲット、
- 608～610 DC電源、
- 611、706 自動ガス流量制御装置、
- 612、705 ガス供給手段、
- 613、708 自動ガス圧力制御装置、
- 614、709 排気用ポンプ、
- 703、707 RF電極。

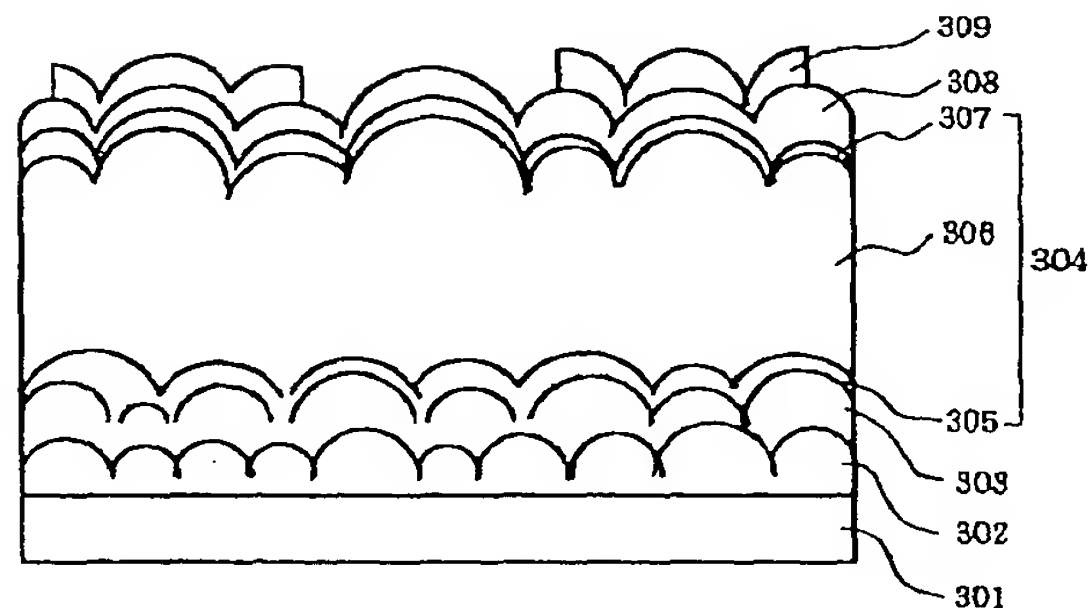
(10)

特開平08-032094

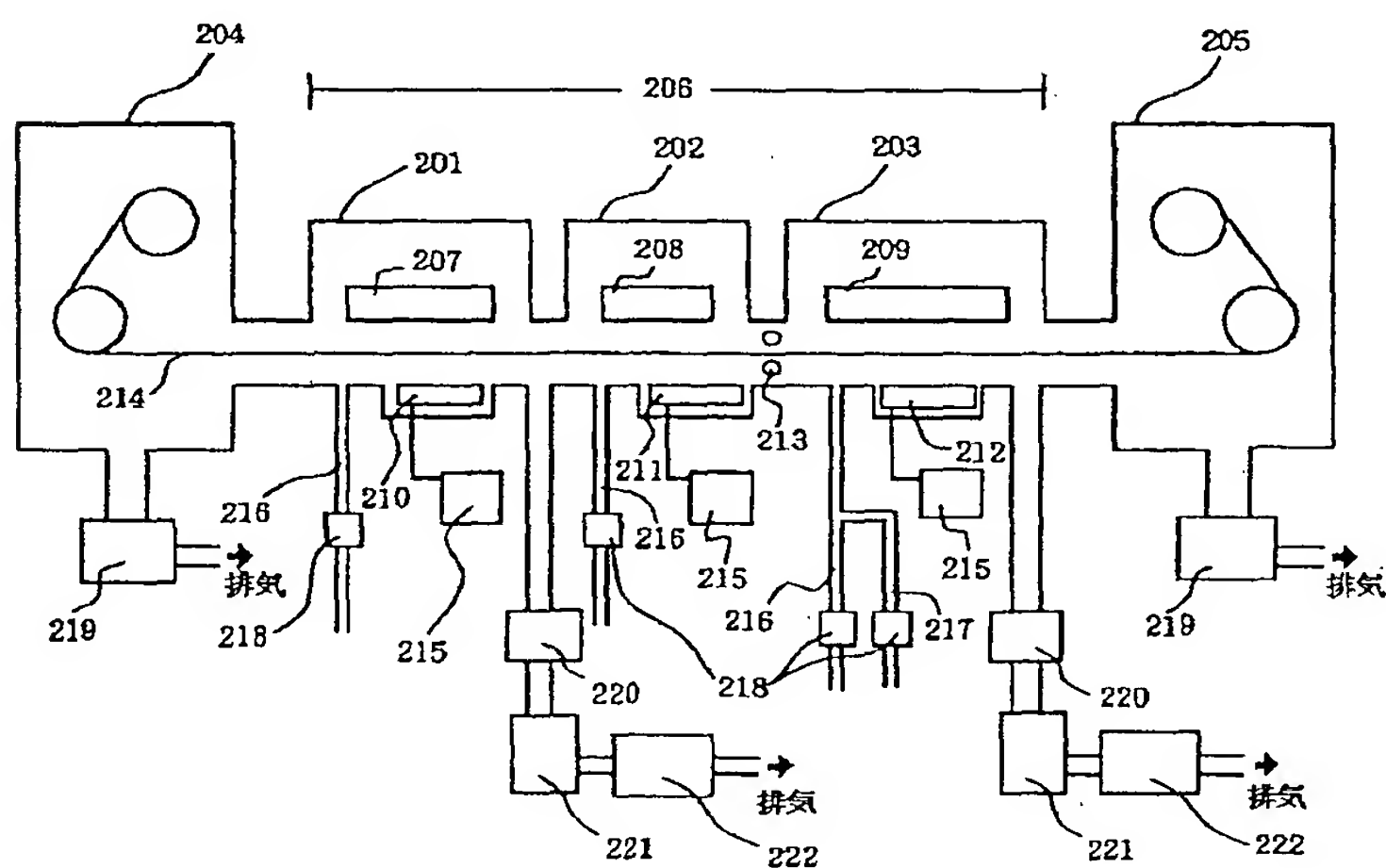
【図1】



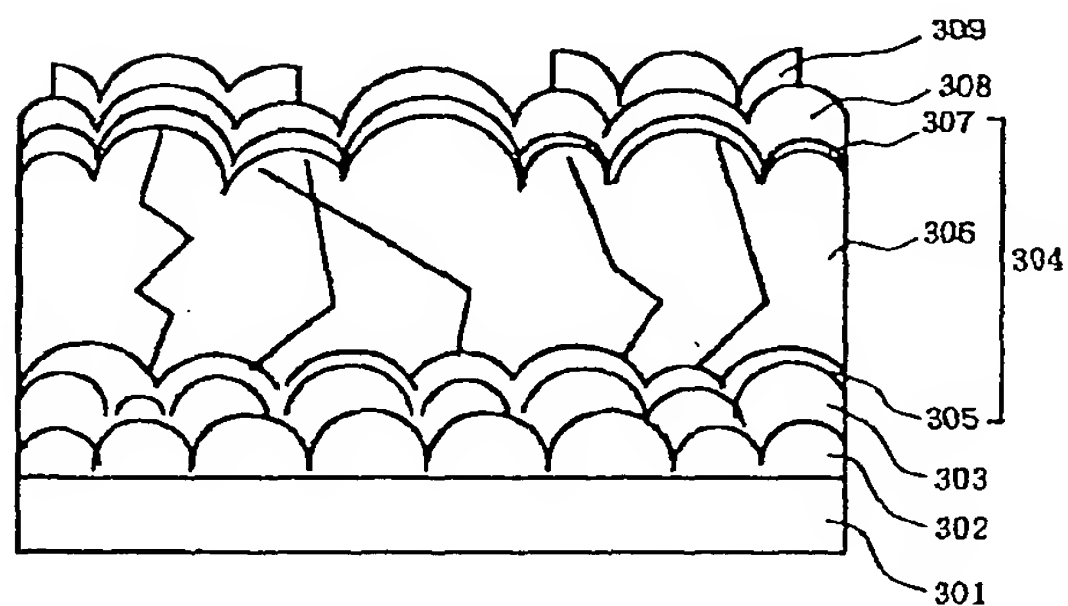
【図3】



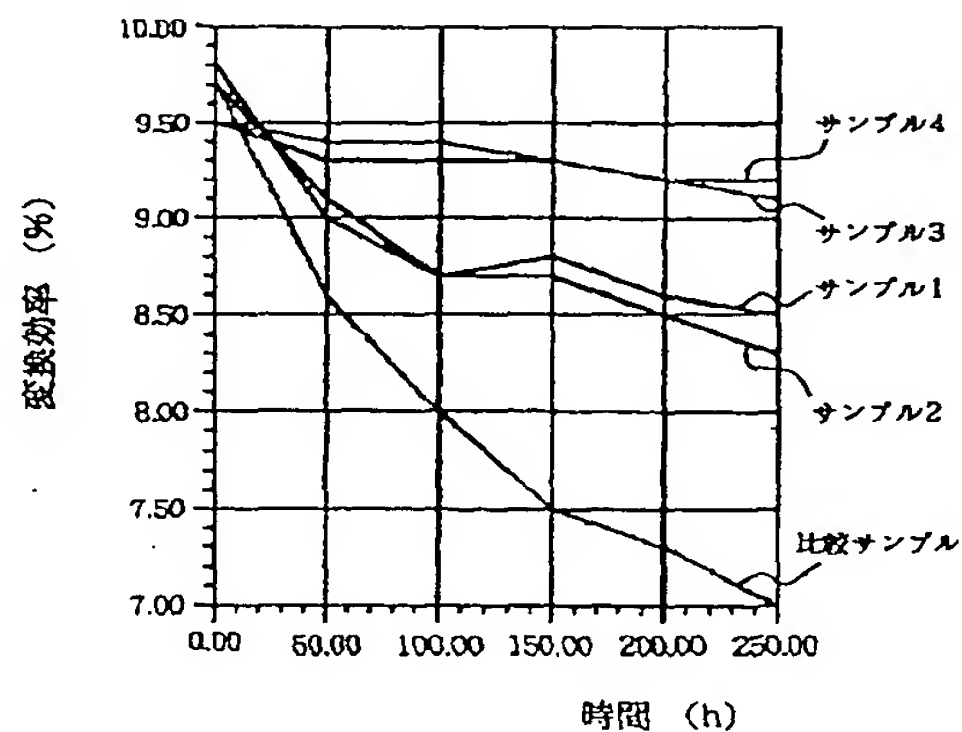
【図2】



【図4】



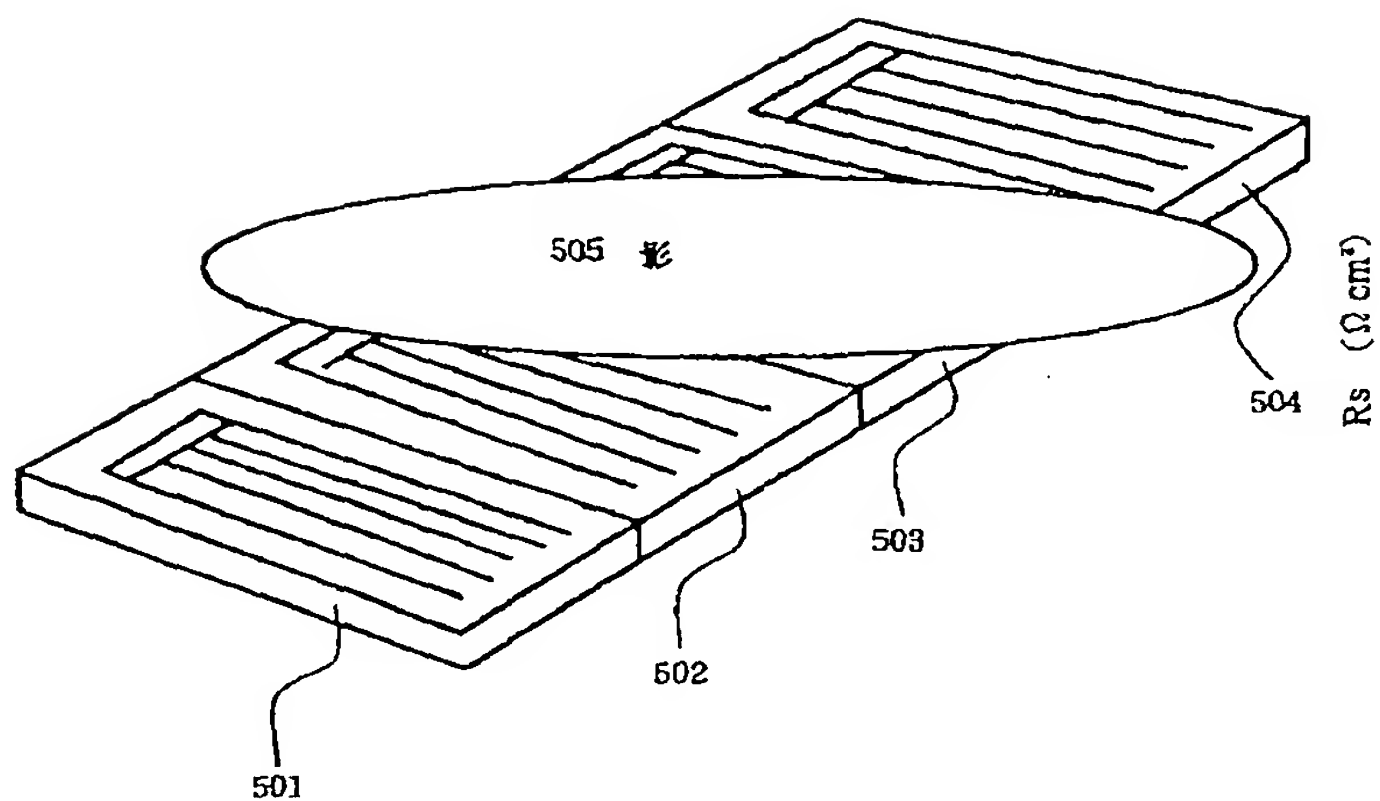
【図9】



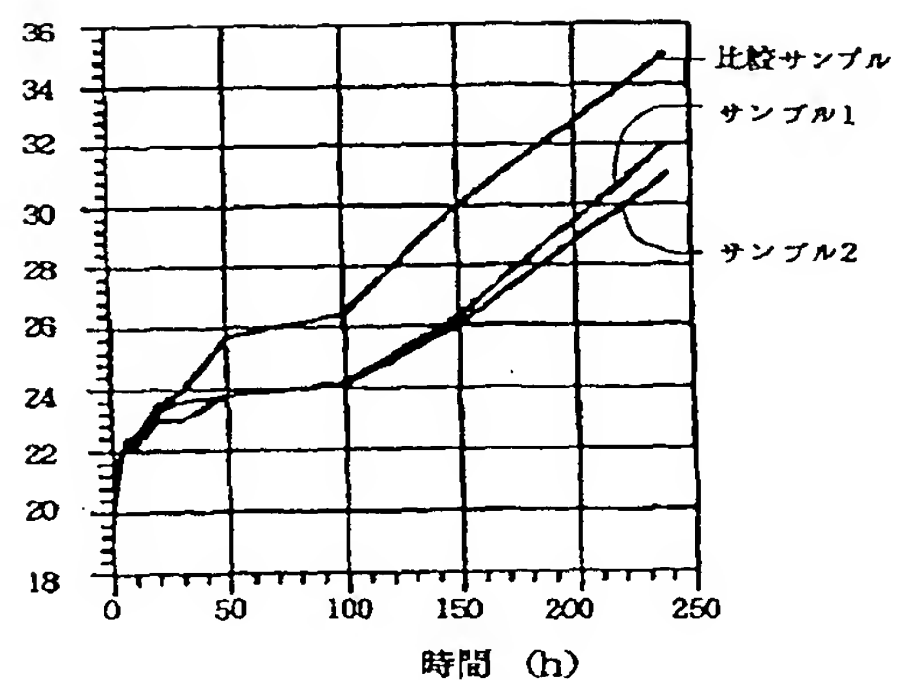
(11)

特開平08-032094

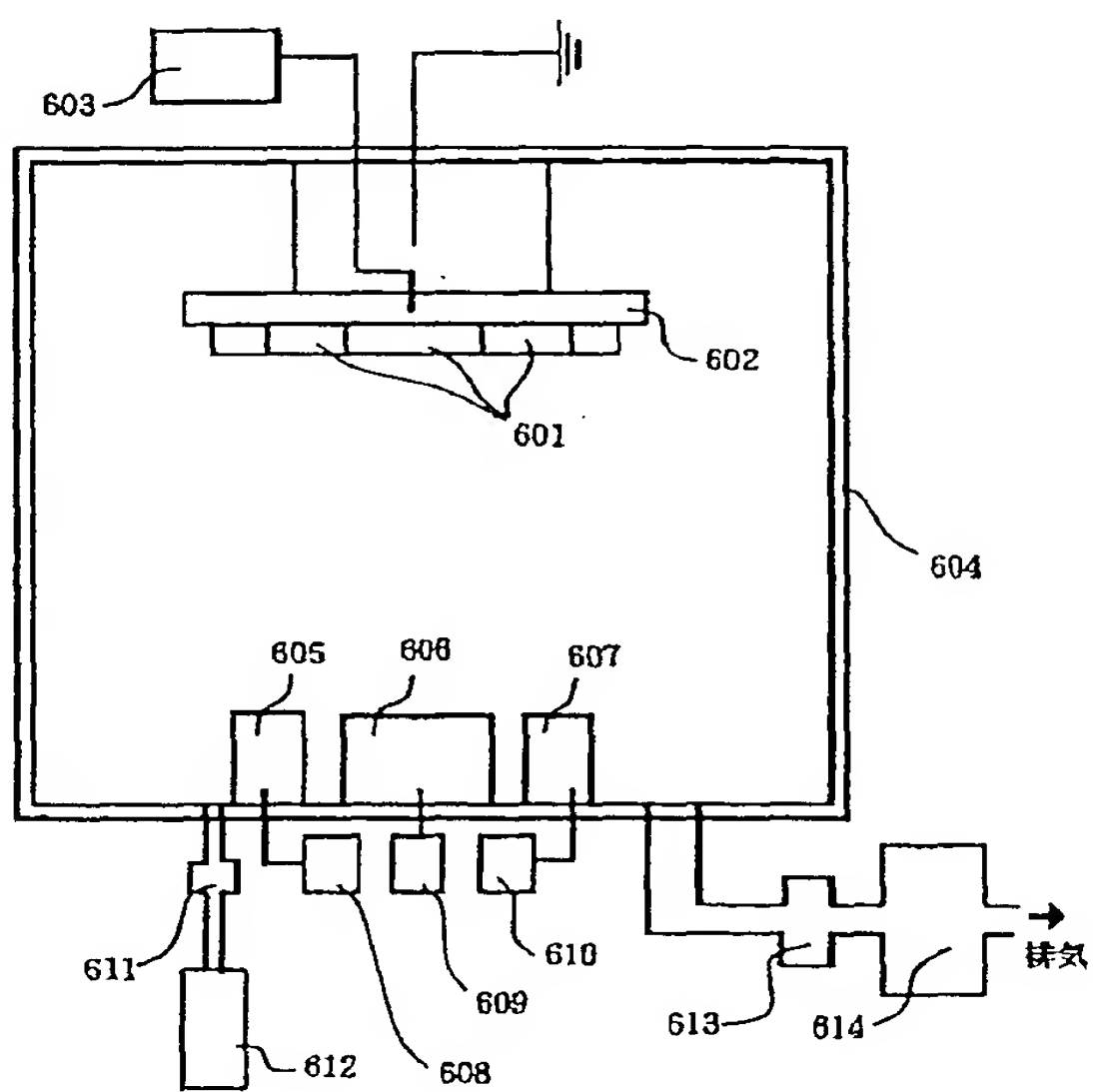
【図5】



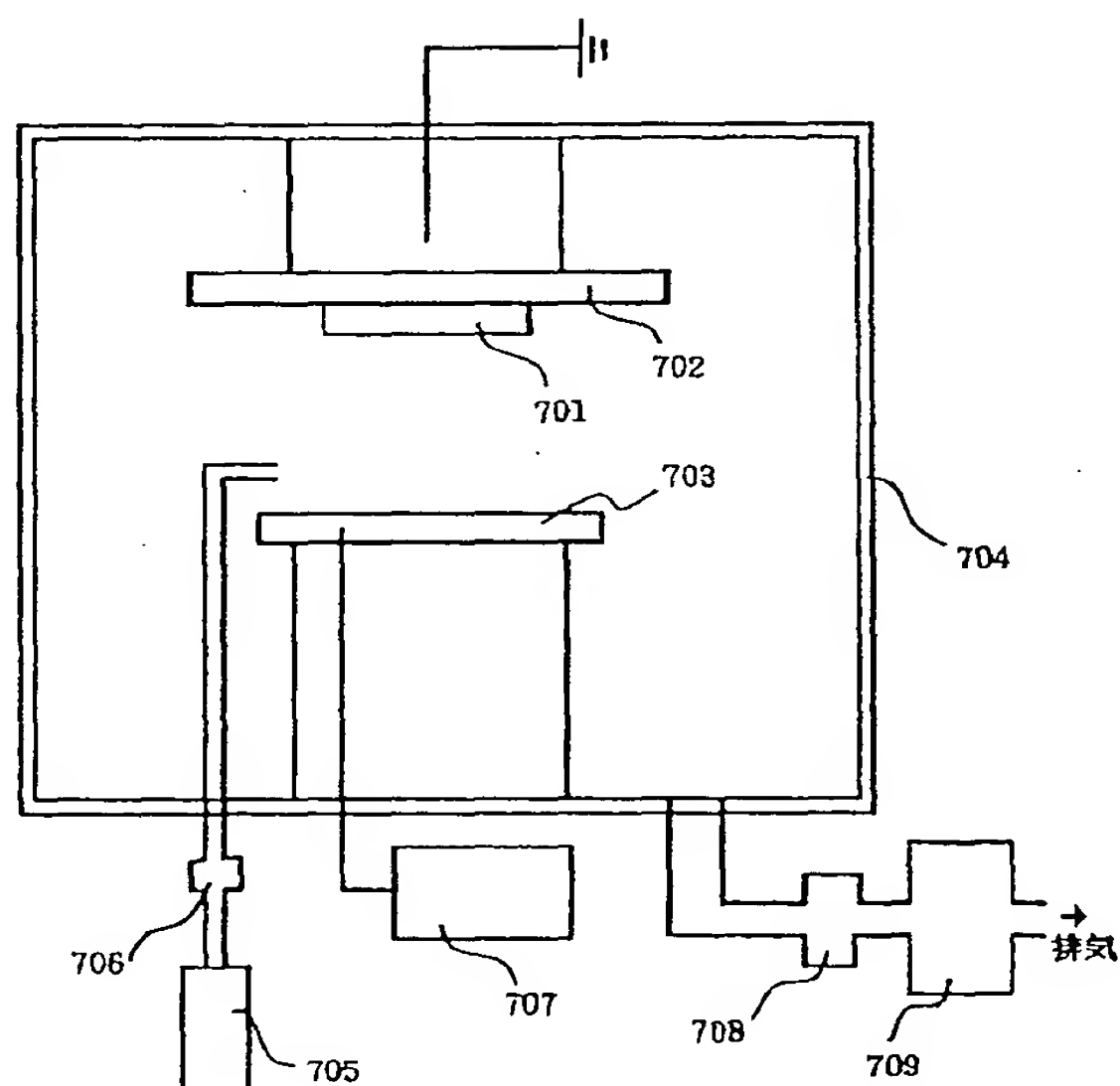
【図10】



【図6】



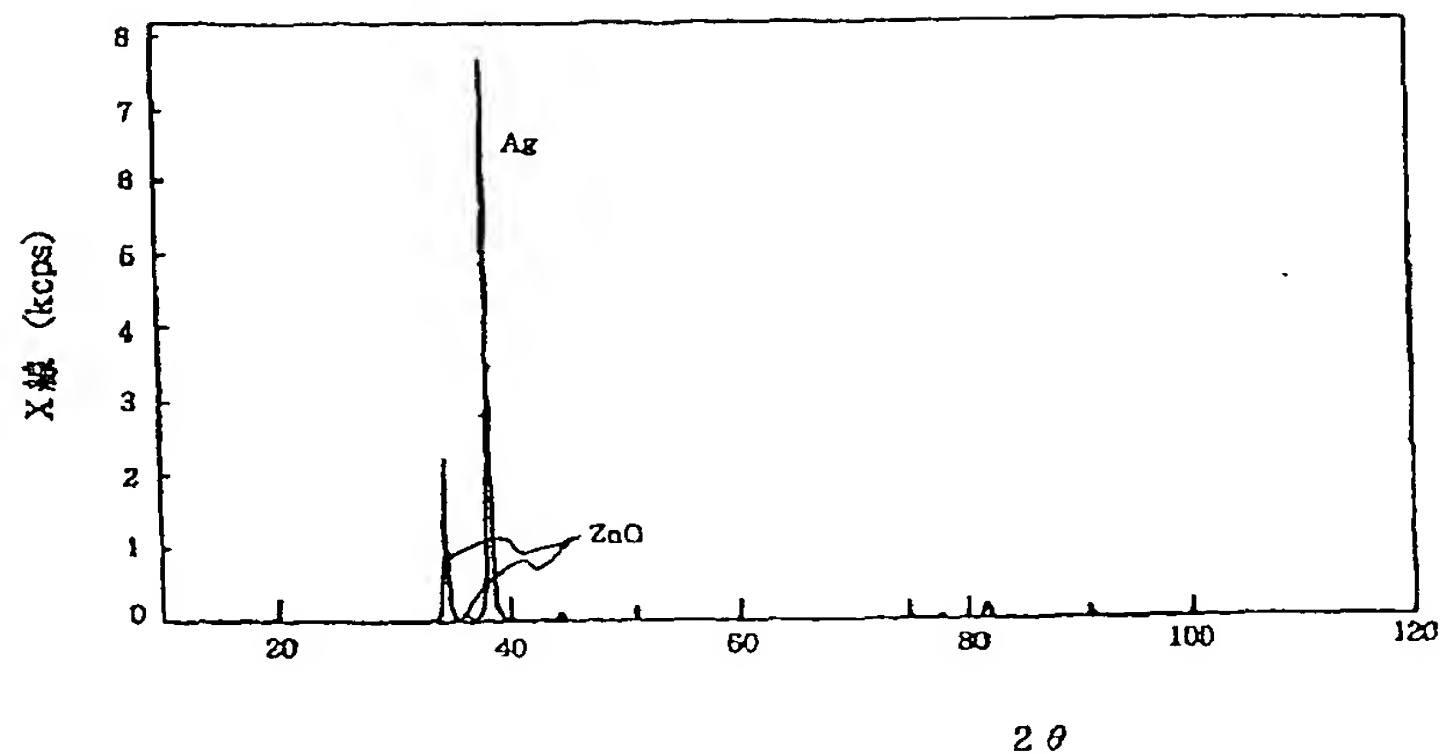
【図7】



(12)

特開平08-032094

【図 8】



【図 11】

